



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Veröffentlichung  
10 DE 41 93 026 T 1

51 Int. Cl.<sup>5</sup>:  
H 01 M 8/06  
H 01 M 8/04

7

- der internationalen Anmeldung mit der
- 87 Veröffentlichungsnummer: WO 92/10009  
in deutscher Übersetzung (Art. III § 8 Abs. 2 int. Pat. ÜG)
- 21 Deutsches Aktenzeichen: P 41 93 026.6
- 88 PCT-Aktenzeichen: PCT/GB91/02066
- 86 PCT-Anmeldetag: 22. 11. 91
- 87 PCT-Veröffentlichungstag: 11. 6. 92 ✓
- 43 Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung  
in deutscher Übersetzung: 7. 10. 93

30 Unionspriorität: 32 33 31

23.11.90 GB 9025538

23.11.90 GB 9025539

71 Anmelder:

Vickers Shipbuilding & Engineering Ltd.,  
Barrow-in-Furness, Cumbria, GB; CJBD Ltd.,  
Portsmouth, Hampshire, GB

74 Vertreter:

von Kreisler, A., Dipl.-Chem.; Selting, G., Dipl.-Ing.;  
Werner, H., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Fues, J.,  
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Böckmann gen. Dallmeyer,  
G., Dipl.-Ing.; Hilleringmann, J., Dipl.-Ing.; Jönsson,  
H., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Meyers, H., Dipl.-Chem.  
Dr.rer.nat.; Weber, T., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.,  
Pat.-Anwälte, 50667 Köln

72 Erfinder:

Palmer, Ian, Barrow-in-Furness, Cumbria, GB;  
Seymour, Clive Melvyn, Swarthmoor, Near  
Ulverston, Cumbria, GB; Dams, Robert Anthony  
John, Walberton, Arundel, West Sussex, GB

54 Anwendung von Brennstoffzellen in Energieerzeugungssystemen

BEST AVAILABLE COPY

DE 41 93 026 T 1

DE 41 93 026 T 1

Vickers Shipbuilding  
and Engineering Limited  
Barrow-in-Furness  
Cumbria LA14 1AF  
Großbritannien

CJBD Limited  
Airport Service Road  
Portsmouth  
Hampshire PO3 5PG  
Großbritannien

Patentanwälte

Dr.-Ing. von Kreisler † 1973

Dipl.-Chem. Alek von Kreisler

Dipl.-Ing. Günther Selting

Dr. Hans-Karsten Werner

Dr. Johann F. Fues

Dipl.-Ing. Georg Dallmeyer

Dipl.-Ing. Jochen Hilleringmann

Dr. Hans-Peter Jönsson

Dr. Hans-Wilhelm Meyers

Sg/AS 930671de

11. Mai 1993

Anwendung von Brennstoffzellen in Energieerzeugungssy-  
stemen

Die vorliegende Erfindung betrifft Anwendung von Brennstoffzellen in Energieerzeugungssystemen.

Es ist bekannt, daß Brennstoffzellen elektrische Leistung erzeugen können, wenn geeignete Substanzen zugeführt werden. Bis vor kurzem fehlte es Brennstoffzellen an der erforderlichen Energiedichte, um als primäre Energiequellen für industrielle Anwendungen in Betracht gezogen zu werden. Neuere Entwicklungen haben jedoch zu einer neuen Generation von Brennstoffzellenausbildungen geführt, die unter anderem die folgenden Eigenschaften aufweisen:

- hoher Wirkungsgrad,
- Wirkungsgrad, der verhältnismäßig unabhängig von der Ladung ist,

- geringe oder keine Verschmutzung,
- hohe Energiedichte,
- geringer Grad an Wärmeverlust,
- sehr geringe Geräusch- und Vibrationseigenschaften.

Die genannten Eigenschaften bieten eine sehr vorteilhafte Kombination und eröffnen die Möglichkeit der Verwendung für Transportzwecke, in Alltags- und Not-Energieversorgungssystemen, Stromversorgungssystemen für kleine Vergnügungsboote, oder an abgelegenen Orten etc. Brennstoffzellen stellen ebenfalls eine geeignete Einrichtung zum Antrieb von Unterwasserfahrzeugen dar, insbesondere, wenn diese untergetaucht sind, aber auch beim Schwimmen an der Oberfläche oder beim Schnorcheln; in diesem Fall könnte ein Brennstoffzellen-Energieerzeugungssystem die primäre Energiequelle zum Beispiel für den Antrieb des elektrischen Antriebsmotors, für die Energieversorgung von Hotels und andere Lasten, und zum Laden von Batterien bilden.

Es bestehen jedoch Nachteile, wie:

- mögliche Schwierigkeiten bei der Brennstofflagerung,
- Anfälligkeit für Verunreinigungen,
- die Notwendigkeit der Entwicklung von Unterstützungssystemen,

- auf dem Markt noch nicht weit verbreitet,
- hoher Kapitalaufwand.

Obwohl die genannten Nachteile nicht unbedeutend sind, überwiegen die Vorteile bei weitem. Zum Beispiel ist der thermische Wirkungsgrad selbst der effizientesten Energieversorgungsanlage nur ungefähr 30-35% bezogen auf die elektrische Ausgangsleistung, während er bei dem Festpolymertyp der Brennstoffzelle bei ungefähr 70% liegt. Es besteht daher die Notwendigkeit, die Unterstützungssysteme zu entwickeln, die zur Schaffung eines geeigneten, in sich geschlossenen Brennstoffzellen-Energieerzeugungssystems erforderlich sind.

Gemäß einem ersten Aspekt der Erfindung ist ein System zur Erzeugung elektrischer Energie vorgesehen, mit:

- einer Zuführung einer ersten Substanz;
- einer Zuführung einer zweiten Substanz;
- einer Brennstoffzelle, die in der Lage ist, elektrische Energie zu erzeugen, wenn Reaktanten zugeführt werden;
- einer Vorrichtung zum Behandeln der ersten und der zweiten Substanz, derart, daß die Reaktanten gebildet werden;
- einer Einrichtung zum Zuführen der Reaktanten zur Brennstoffzelle, um elektrische Energie zu erzeugen;

- einer Einrichtung zum Abführen von Abfallprodukten, die in der Brennstoffzelle und anderen Teilen des Systems entstehen;
- einer Steuereinrichtung zum Regulieren von Teilen des Systems und zum Regulieren der Durchflußströme des Systems; und
- einer Wärmetauschereinrichtung, die zwischen den Heiz- und Kühlanforderungen innerhalb des Systems im wesentlichen ein Gleichgewicht bewirkt.

Nach einem zweiten Aspekt der Erfindung ist ein Verfahren zur Erzeugung elektrischer Energie vorgesehen, das die folgenden Schritte aufweist:

- Vorsehen erster und zweiter Substanzen;
- Vorsehen einer Brennstoffzelle, die in der Lage ist, elektrische Energie zu erzeugen, wenn ihr Reaktanten zugeführt werden;
- Behandeln der ersten und der zweiten Substanz derart, daß die Reaktanten für die Brennstoffzelle erhalten werden;
- Zuführen der Reaktanten zur Brennstoffzelle, um elektrische Energie zu erzeugen;
- Abführen der Abfallprodukte aus der Brennstoffzelle und anderen Teilen des Energieerzeugungssystems;

- Einstellen der Betriebsparameter des gesamten Energieerzeugungssystems und der einzelnen Teile des Systems und Regulieren des Flusses zwischen den Teilen; und
- Herstellen eines Gleichgewichts zwischen den Heizanforderungen eines oder mehrerer Teile des Systems und den Kühlanforderungen eines oder mehrerer Teile des Systems.

Vorzugsweise wird die Ausgangsenergie der Brennstoffzelle derart konditioniert, daß sie in eine besser verwendbare Form, wie Gleich- oder Wechselstrom, zum Beispiel 240 Volt Wechselstrom, umgewandelt wird.

Durch das Einstellen der Parameter jedes relevanten Teils des Systems und durch das Einstellen der relevanten Durchflußströmungen des Systems ist es möglich, sicherzustellen, daß das System in einem weiten Bereich von Betriebsbedingungen zuverlässig und mit maximalem Wirkungsgrad arbeitet.

Das Ausgleichen der Heiz- und Kühlanforderungen wird durch die Verwendung von Wärmetauschern und durch Abfall-Management erreicht. Dies kann ebenfalls das Anordnen von Wärmequellen und Wärme erfordernden Prozessen nebeneinander einschließen, so daß die Wärme über eine Trennwand, über Wärmeleitungen oder andere Einrichtungen zur verbesserten Wärmeübertragung übertragen werden kann. Abwärmequellen, die nicht in dem System selbst verwendet werden können, können zur Raumheizung oder möglicherweise zur weiteren Erzeugung elektrischer Energie, z. B., indem druckbeaufschlagte Fluide über einen

Turbogenerator ausgelassen werden, oder zum Kochen eines Arbeitsfluids (zum Beispiel eines Kühlgases), das über einen Turbogenerator ausgelassen wird, verwendet werden.

Abfall-Management ist durch die Entsorgung der aus der Brennstoffzelle entstehenden Abfallprodukte mittels katalytischer Oxydation überschüssigen Sauerstoffs oder anderer brennbarer Substanzen erzielbar, indem überschüssige Luft oder überschüssiger Sauerstoff verwendet wird und vorzugsweise die Abwärme aus der Verbrennung zur Verwendung als Verfahrensheizwärme extrahiert wird.

Durch das derartige Ausgleichen der Heiz- und Kühlanforderungen ist es möglich, den Gesamtwirkungsgrad des Systems und den Grad der elektrischen Nutzleistungserzeugung zu optimieren.

Bei einem besonders bevorzugten Ausführungsbeispiel ist die erste Substanz ein Brennstoff, zum Beispiel ein sauerstoffreicher Kohlenwasserstoff oder ein Derivat, wie Methan oder Methanol, und die Vorrichtung zum Behandeln der ersten Substanz ist eine Brennstoffverarbeitungseinrichtung, vorzugsweise in Form eines kombinierten Reformers und Wärmetauschers, derart, daß durch die Verbrennung von Abgasen und/oder anderen geeigneten Brennstoffen Wärme erzeugt und, vorzugsweise im Parallelstrom, zu dem in dem Reformierteil des kombinierten Reformers und Wärmetauschers zu reformierenden Brennstoff geleitet wird. In diesem Fall ist die zweite Substanz ein Oxydationsmittel, zum Beispiel Sauerstoff, der vorzugsweise in Form von Luft zugeführt wird, und die Behandlungsvorrichtung weist ein Filter und unter Umständen einen Befeuchter auf. Alternativ kann die Sauer-

stoffquelle Flüssigsauerstoff sein oder durch chemische Verarbeitung eines geeigneten Vorläufers geschaffen werden.

Die Reformierreaktion erzeugt Sauerstoffgas und wird vorzugsweise in einem zentralen zylindrischen Kern des Reformers durchgeführt, der mit Katalysator-Pellets gefüllt ist, während die Verbrennung in einer ringförmigen Verbrennungskammer erfolgt, die den zentralen Kern umgibt und eine Reformier-Kammer bildet. Vorteilhafterweise, können Einrichtungen zur Verbesserung der Wärmeübertragungsrate verwendet werden, z. B. können Rippen an der gemeinsamen Trennwand oder den Wärmeleitungen verwendet werden (obwohl Wärmeleitungen aufgrund des Leckage-Risikos nicht bevorzugt werden). Das Aufbringen eines Katalysators auf die Rippen und die Oberfläche der Trennwand zur Verbesserung der Verbrennung im Verbrennungsringraum wird ebenfalls bevorzugt. Vorteilhafterweise kann eine zweite ringförmige Kammer, die außerhalb der Verbrennungskammer liegt und eine gemeinsame Trennwand mit dieser teilt, zum Vorwärmen der Reaktanten vor dem Einlaß in die Reformierkammer verwendet werden. Auch in diesem Fall sind vorzugsweise Rippen oder andere Maßnahmen zur Verbesserung der Wärmeübertragung vorgesehen.

Vorzugsweise ist der zum Reformieren des sauerstoffhaltigen Brennstoffs vorgesehene Katalysator eine Mischung, die Zusammensetzungen aufweist, die aus der Gruppe ausgewählt sind, die Oxide des Kupfers und des Zinks und andere geeignete metallische Zusammensetzungen enthält, und zwar in deren reduzierten oder teilweise reduzierten Form und in einer Form mit großer Oberfläche. Vorzugs-



weise ist die Mischung auf einem geeigneten Substrat aufgebracht.

Ein weiteres bevorzugtes Ausführungsbeispiel sieht hohle Metallrohre vor, die sich durch das Reformier-Bett erstrecken, wobei die brennbare Gasmischung durch die Rohre zugeleitet wird. Im Idealfall ist die Außenseite der Rohre mit Rippen versehen und die Innenseite ist mit einem Katalysator beschichtet, um die katalytische Verbrennung an der Metalloberfläche zu fördern. Auch bei diesem Ausführungsbeispiel können die einströmenden Reaktanten in einer neben der Reformier-Kammer gelegenen Kammer vorgewärmt werden.

Ein weiteres bevorzugtes Merkmal sieht in der Reformierkammer angeordnete ungeschützte elektrische Heizelemente vor. Obwohl elektrisches Erwärmen durch solche Elemente einen parasitären Verlust darstellt, wird die Wärme direkt dem Reaktantgas zugeführt. Ferner kann die Oxydschicht auf den Elementen als Katalysator wirken. Dieses Merkmal ist besonders beim Anfahren des Systems und bei einem stufenweisen Erhöhen des Durchsatzes des Reformers vorteilhaft.

Bei einer Variante dieses Ausführungsbeispiels ist die Zahl, die Art und die physikalische Form der zur Verbesserung der Wärmeübertragung verwendeten Maßnahmen radial und entlang der axialen Länge der Reformier- und Verbrennungskammern veränderbar, so daß die zur Reformierkammer übertragene Wärmemenge zur Erzielung eines bestimmten Temperaturprofils in der Reformier-Kammer sowohl in axialer als auch in radialer Richtung vorbestimmt ist.

Vorteilhafterweise fällt die Temperatur innerhalb der Reformier-Kammer von ungefähr 300°C auf 225°C. Dies ist erreichbar, indem die Verbrennungsgase im Parallelstrom mit den Reaktanten in und durch eine konzentrische Reformier-/Verbrennungseinheit geleitet werden, in der Elemente zur Verbesserung der Wärmeübertragung, wie katalytisch beschichtete Rippen, entlang der axialen Länge der Wärmeübertragungszone sowohl in der Anzahl als auch in der Oberfläche variierend angeordnet sind. Dieses Temperaturprofil wird bevorzugt, um die Erzeugung von Sauerstoff zu maximieren und die Bildung von Kohlenmonoxid zu minimieren. Ähnliche Maßnahmen können in Zusammenhang mit der Wärmeübertragung auf die einströmenden Gase in der Vorwärmkammer ergriffen werden. Das Verfahren der finiten Elementeanalyse ist für das Bestimmen der idealen Zahl und Form der Wärmeübertragungselemente geeignet.

Da die Reformer/Verbrennungseinheit zum Arbeiten in einem weiten Bereich von Flußraten bestimmt ist, kann es vorteilhaft sein, die Einheit für eine geringe Flußrate zu optimieren und mehrere solcher Einheiten parallel zu verwenden, um den gewünschten Durchsatzbereich zu erreichen. Bei einer solchen Anordnung sind die Einheiten aus Gründen des Wärmehaushalts vorteilhafterweise eng zusammen gruppiert und Einheiten können in Abhängigkeit von Nachfrageschwankungen über Ventilanordnungen in Gebrauch genommen oder aus dem Gebrauch herausgenommen werden.

Gemäß einer anderen Variante dieses Ausführungsbeispiels kann ein Vorverbrenner vorgesehen sein, so daß die Verbrennungsgase ihre größte Wärmeabgabeintensität unmit-

telbar stromaufwärts oder in der Nähe derjenigen Position in dem Reformer erreicht haben, an der die Temperatur- und die Wärmeeingangsanforderungen am größten sind.

Falls gewünscht, können der Reaktantbrennstoff und Wasser derart dosiert werden, daß ein Überschuß an Wasser besteht. Das überschüssige Wasser (vorzugsweise ein Überschuß von 50%) wird zum Minimieren der Kohlenmonoxid-erzeugung verwendet. Die dosierten Brennstoff- und Wasserreaktanten werden vorzugsweise als Flüssigkeiten unter Druck bis ausreichend über die gewünschte Reformier-Temperatur erwärmt und dann sehr schnell verdampft, so daß sie den Reformer mit der gewünschten Temperatur erreichen, die vorteilhafterweise geringfügig über 300°C liegt.

Ein bevorzugter Vorläufer, aus dem Sauerstoff durch chemische Verarbeitung erzeugt werden kann, ist Wasserstoffperoxid; konzentriertes Wasserstoffperoxid (HTP) ist besonders geeignet. Das konzentrierte Wasserstoffperoxid wird in einem kombinierten Reformer und Wärmetauscher katalytisch zerlegt, derart, daß die stark exothermische Dekompositionsreaktion endothermisch-Wärme zur Reaktantbrennstoff-Reformierreaktion überträgt. Somit kann eine thermo-chemische Synergie zwischen der Dekompositions- und der Reformier-Reaktion auftreten. Es wird besonders bevorzugt, daß die Wärme parallel übertragen wird.

Kohlenmonoxid wird vorzugsweise aus dem wasserstoffreichen reformierten Gasstrom durch das Hinzufügen von Sauerstoff in Gegenwart eines Katalysators entfernt. Vorteilhafterweise wird die Kohlenmonoxidkonzentration

genau gemessen und bis zum Doppelten des stöchiometrisch erforderlichen Sauerstoffs wird, entweder als Luft oder Sauerstoff, zugefügt. In der Praxis kann es jedoch schwierig sein, die Kohlenmonoxidkonzentration zu messen und es wird daher bevorzugt, für die Bedingungen, unter denen das System arbeitet, Luft oder Sauerstoff auf der Basis vorbestimmter Daten der bekannten Oxydationserfordernisse und mit geeignetem Überschuß hinzuzufügen. In Anwesenheit des Katalysators wird statt des Wasserstoffs das Kohlenmonoxid selektiv oxidiert.

Vorzugsweise wird der reformierte Gasstrom gereinigt, indem er durch Aktivkohle oder ein Ionenaustauschbett oder eine Membran geleitet wird, die selektiv Wasserstoff hindurchläßt. Die Membran kann aus Palladium bestehen, eine bevorzugte Alternative ist jedoch eine Polyamidmembran, die eine akzeptable Selektivität und einen akzeptable Durchfluß bietet.

Es ist bevorzugt, Reservoirs in den Wasserstoff- und Oxydationsmittelleitungen stromaufwärts der Brennstoffzelle vorzusehen, um Veränderungen im Gasdruck in der Brennstoffzelle, die aufgrund von durch Nachfrageschwankungen bedingten Veränderungen im Gasdurchsatz entstehen, zu minimieren. Vorzugsweise ist das Volumen der Reservoirs so groß, wie unter Berücksichtigung des zur Verfügung stehenden Raums und der Gewichtsbeschränkungen möglich.

Bei einem anderen Ausführungsbeispiel der Erfindung ist die Brennstoffzelle in einem druckbeaufschlagbaren Behälter angeordnet. Der druckbeaufschlagbare Behälter ist mit Einrichtungen für die verschiedenen Rohre und Drähte

versehen, welche in Verbindung mit der Brennstoffzelle stehen, so daß diese über gasdichte Verbindungen durch die Wände des Behälters verlaufen. Vorzugsweise ist der Raum zwischen der Innenfläche des Behälters und der Außenfläche der Brennstoffzelle mit einem Inertgas, zum Beispiel Stickstoff, druckbeaufschlagt. Der Druck in dem Behälter kann variabel sein, so daß der Druckunterschied an den Dichtungen der Brennstoffzelle auf einem geeigneten Wert gehalten werden kann.

Gemäß einer Variante dieses Ausführungsbeispiels ist der die Brennstoffzelle umgebende Behälter erheblich größer als die Brennstoffzelle, so daß der zwischen den beiden begrenzte Raum als ein Reservoir für eines der Reaktantgase dient.

Dieses Reservoir wird vorzugsweise zum Speichern von Luft oder Sauerstoff verwendet. In diesem Fall kann der Druck in dem Reservoir größer sein als in der Brennstoffzelle, so daß die Luft oder der Sauerstoff in die Brennstoffzelle hineingedrosselt werden kann, oder der Druck in dem Behälter kann alternativ geringer sein als derjenige in der Brennstoffzelle, wobei ein kleines Sekundärgebläse zum Zuführen der Luft oder des Sauerstoffs in die Brennstoffzelle verwendet werden kann.

Da komprimierte Luft und/oder Sauerstoff leicht eine Verbrennung bewirken können, sollten in dem Reservoir keine brennbaren Materialien, wie Fette oder dergleichen, verwendet werden und elektrische Teile, wie Antriebsmotoren für Pumpen oder elektromagnetische Ventilbetätiger sollten außerhalb des druckbeaufschlagbaren

Behälters angebracht sein und über Durchführungen, oder dergleichen, in der Behälterwand arbeiten.

Bei einem weiteren Ausführungsbeispiel ist eine wiederaufladbare Batterie parallel zu dem elektrischen Ausgang der Brennstoffzelle zusammen mit geeigneten Lade-, Schalt- und Steuereinrichtungen vorgesehen, so daß ein plötzlicher Anstieg der Leistungsnachfrage zusammenwirkend von der Brennstoffzelle und der Batterie bewältigt werden kann und/oder ein plötzliches Abfallen der Leistungsnachfrage durch das Laden der Batterie ausgleichbar ist. Da ein Brennstoffzellensystem, aufgrund des zeitlichen Nachlaufs beim Einstellen der Gasreformierströmungsrate, bei der Anpassung an sich verändernde Energienachfragen langsam sein kann, ist diese Art der Verwendung einer wiederaufladbaren Batterie zum Liefern zusätzlicher Energie oder zum Absorbieren überschüssiger Energie bevorzugt. Beim normalen Dauerzustandsbetrieb kann die Brennstoffzelle einen Erhaltungsladestrom, oder einen stärkeren Strom, in die Batterie aufrechterhalten, um sicherzustellen, daß diese zu jeder Zeit verfügbar ist.

Gemäß einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein System zur Erzeugung elektrischer Energie für ein Unterwasserfahrzeug vorgesehen. Bei dieser Anwendung weist das System zur Erzeugung elektrischer Energie gemäß dem ersten Aspekt der vorliegenden Erfindung ferner eine wiederaufladbare Batterie auf und die Steuereinrichtung ist ferner zum Bewirken einer Parallelschaltung der Batterie mit der Brennstoffzelle betreibbar, derart, daß die Batterie und die Steuereinrichtung betreibbar sind, um:

- (a) Energie zum Initiieren des Betriebs der Brennstoffzelle zu liefern,
- (b) Energie von der Brennstoffzelle zu empfangen, um die Batterie wiederaufzuladen und die Batterie auf einem gegebenen Ladungspegel zu halten,
- (c) in Verbindung mit der Brennstoffzelle Energie von der Batterie zu liefern, um dadurch zur Befriedigung einer gegebenen Energienachfrage eine kombinierte Energieausgangsleistung zu erzeugen.

Bei einem Ausführungsbeispiel dieses weiteren Aspekts ist die Steuereinrichtung ferner derart betreibbar, daß sie eine von der Brennstoffzelle unabhängige Energieversorgung durch die Batterie ermöglicht.

Zum besseren Verständnis der Erfindung, und um aufzuzeigen, wie sie realisiert werden kann, wird im folgenden als Beispiel auf die zugehörigen Zeichnungen Bezug genommen, welche zeigen:

Figur 1 - ein Blockdiagramm der Unterstützungssysteme für eine Brennstoffzellen-Energieerzeugungsanlage,

Figur 2 - ein schematisches Verfahrensdigramm der Brennstoffzellen-Energieerzeugungsanlage von Figur 1,

Figur 3 - ein detaillierteres Ablaufdiagramm des Brennstoffprozessors und der Brennstoffzelle der in Figur 2 dargestellten Anlage,

Figur 4 - einen Schnittdarstellung des Brennstoffprozessors von Figur 2 entlang der Linie AA in Figur 5, in Richtung der Pfeile gesehen,

Figur 5 - einen Querschnitt des Brennstoffprozessors entlang der Linie BB in Figur 4, in Richtung der Pfeile gesehen,

Figur 6 - ein Ablaufdiagramm des Gas-Clean-up-Systems der Anlage der Figuren 1 bis 5,

Figur 7 - ein Ablaufdiagramm der Grundprinzipien der Steuersysteme der Anlage der Figuren 1 bis 6,

Figur 8 - ein Teil-Ablaufdiagramm alternativer Quellen von Luft oder Sauerstoff,

Figur 9 - ein Teil-Ablaufdiagramm, das die Druckbeaufschlagung einer Brennstoffzelle durch einen Inertgasvorrat zeigt,

Figur 10 - ein Teil-Ablaufdiagramm, das die Verwendung einer die Brennstoffzelle umgebenden Druckzelle als Luftreservoir zeigt.

Gemäß der Darstellung in Fig. 1 umfassen die für eine Brennstoffzellen-Energieerzeugungsanlage erforderlichen Unterstützungssysteme:

- i) das Lagern einer ersten und einer zweiten Substanz
- ii) das Handhaben der ersten und der zweiten Substanz



iii) das Behandeln der ersten und der zweiten Substanz

iv) Steuersystem(e)

v) Kühlen

vi) Energieaufbereitung

vii) Abfall-Management

Um ein effizientes System zu entwerfen, müssen die genannten Unterstützungssystem zusammen behandelt werden, so daß Synergie auftritt. Dies ist insbesondere bei der Erfordernis wichtig, die Heizanforderungen und die Kühlanforderungen in ein Gleichgewicht zu bringen. Jeder der genannten Faktoren wird im folgenden erörtert werden.

i) Substanzlagerung

ii) Substanzhandhabung

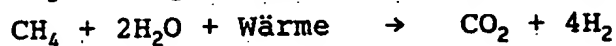
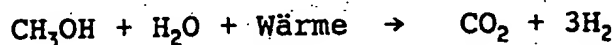
iii) Substanzbehandlung

Als Beispiel wird der Festpolymertyp der Brennstoffzelle verwendet, jedoch ist die Erfindung gleichermaßen auf die meisten anderen Arten von Brennstoffzellen anwendbar.

Die in der Festpolymer-Brennstoffzelle erforderlichen Reaktanten sind gasförmiger Wasserstoff und Sauerstoff. Es ist ersichtlich, daß von diesen Wasserstoff schwieriger zu liefern ist. Gasförmiger Wasserstoff ist in

druckbeaufschlagten Zylindern erhältlich, doch stellen diese eine erhebliche Gewichtsbelastung dar und die Menge des auf diese Art verfügbaren Gases ist sehr begrenzt. Flüssiger Wasserstoff bietet ein großes Gasvolumen, jedoch stellen die Isolierungen und andere Anforderungen eines Tieftemperaturgases ebenfalls Hindernisse dar. Die einzige andere mögliche Quelle ist die chemische Herstellung des Gases. Es ist schwierig, die herkömmliche Metall-Säure-Reaktion zum Erhalten der Gasmenge so genau zu kontrollieren, wie und wann sie erforderlich ist, und Lithiumhydrid hat gewichtsmäßige Nachteile.

Die geeignetsten Quellen für Wasserstoff bestehen für diese Anwendung in dem Reformieren von Brennstoffen, wie zum Beispiel der paraffinen Alkohole, z. B. Metanol, und der paraffinen Kohlenwasserstoffe, z. B. Methan. Erdgas ist eine gute Methan-Quelle. Diese Reaktionen sind in der chemischen Verarbeitung bekannt und gut dokumentiert. Sie erfordern den Zusatz von Dampf und Wärme in Anwesenheit eines geeigneten Katalysators. Typische Reaktionen sind:



Sowohl Methanol, das eine Flüssigkeit ist, als auch paraffine Kohlenwasserstoffe, die leicht verflüssigbar sind, sind für ein Brennstoffzellensystem geeignet, das mobil sein soll, d. h. zur Verwendung zum Antrieb eines Fahrzeugs, z. B. eines Milchwagens oder eines Elektroautos. Wenn Naturgas zur Verfügung steht, z. B. die Gasversorgung zu einem Haus oder von einer Kläranlage, ist

eine Lagerung nicht erforderlich, da das Gas in einem Rohr zur Verfügung steht.

Wie in den Fign. 1, 2 und 3 dargestellt, versorgt das Brennstofflager 1, z. B. für Methanol oder Methan, einen Brennstoffprozessor in Form einer Kombination aus einem Reformer 2 und einem Wärmetauscher 28 über ein Brennstoffhandhabungssystem, das eine geeignete Pumpe 7A aufweist. Der Brennstoffprozessor 2 benötigt Wärme 3, um zu funktionieren; diese kann durch Wärme von anderer Stelle im Prozeß oder durch Verbrennen überschüssigen Wasserstoffs im Überschußgas 23 in einem katalytischen Brenner, der Teil des Prozessors ist, oder durch elektrische Energie 4 aus dem Brennstoffzellenstapel 9 bereitgestellt werden. Minderwertige Abwärme kann ebenfalls zum Erwärmen des Brennstoffs zwischen dem Lager 1 und dem Brennstoffprozessor 2 verwendet werden.

Für das Reformieren ist reines Wasser 8A erforderlich. Dies kann von der Brennstoffzelle 9 geliefertes Wasser 8 sein. Die Brennstoffzelle 9 bildet eine Quelle reinen Wassers, das zur Verwendung beim Reformieren höchst geeignet ist. Beim Reformierungsprozeß werden als Nebenprodukte Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffe 16 erzeugt. Diese Nebenprodukte können, wie im folgenden beschrieben, durch chemische oder physikalische Verfahren entfernt werden.

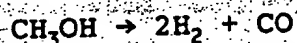
Polyamidmembranen sind ein physikalisches Mittel zur Entfernung, jedoch ermöglichen sie, wie Wasserstoff, den Durchgang kleiner Moleküle, wie Kohlenmonoxid und Methan, obwohl Wasserdampf, Kohlendioxid und höhere Kohlenwasserstoffe (z. B.  $C_2$  und höher), welche die Effi-

zienz der Brennstoffzelle 9 verringern würden, zurückgehalten werden. Die Wärme im Nebenproduktgas 16 kann zum Liefern von Prozeßwärme verwendet werden, wenn dies wirtschaftlich sinnvoll ist.

Die Reformiertechnologie ist bekannt und die Reaktionen können zu verschiedenen Produktkonzentrationen führen. Wenn zum Beispiel Gase zur späteren Verbrennung erforderlich sind, sind die relativen Proportionen des Wasserstoffs und des Kohlenmonoxids nicht kritisch, da beide brennbar sind. Zur Verwendung in einer Festpolymer-Brennstoffzelle ist es jedoch erforderlich, den Wasserstoffgehalt zu maximieren und den Kohlenmonoxidgehalt zu minimieren, da Letzterer ein Gift ist und die Effizienz der Zelle verringert und daher aus dem Gasstrom entfernt werden muß.

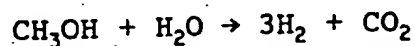
Die Reformierreaktion ist endothermisch, d.h. erfordert Wärme, so daß die Konversionsrate um so höher sein sollte, je höher die Temperatur der Reaktanten ist. Dies führt jedoch zu mehr unerwünschten Kohlenwasserstoff-Nebenprodukten. Eine zu geringe Temperatur ergibt eine inakzeptabel langsame Konversionsrate. Es wurde festgestellt, daß das folgende ungefähre Temperaturprofil über den Reformer eine optimale Produktionsrate und Produktqualität ergeben kann (s. Fig. 4).

Zone A, Temperatur ungefähr 300°C



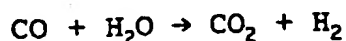
(a)

Zone B, Temperatur ungefähr 275°C



(b)

Zone C, Temperatur ungefähr 225°C



(c)

Der Brennstoffprozessor (Fign. 4 und 5) ist somit derart konstruiert, daß er

- i) das gewünschte Temperaturprofil in dem Reformer ergibt,
- ii) die maximale Wärmeübertragungsrate in den Reformer in Übereinstimmung mit dem Erreichen des gewünschten Temperaturprofils ergibt,
- iii) die maximale Wärmeübertragungsrate in die Reaktantgase in Übereinstimmung mit dem Erreichen der gewünschten Gaseinlaßtemperatur in den Reformer ergibt,
- iv) die effizienteste mögliche Wärmeübertragung ergibt, d.h., daß die Wärme so nahe wie praktisch möglich am Punkt der Anforderung erzeugt wird, und
- v) die schnellste Reaktionszeit bei Nachfrageveränderungen aufweist.

Der Brennstoffprozessor der Figuren 4 und 5 verkörpert sämtliche der genannten Merkmale, jedoch sind andere Anordnungen möglich und es kann vorzugsweise ein, oder mehrere, bevorzugtes besonderes Merkmal gewählt werden.

Der Brennstoffprozessor 2 weist einen reformer 32 auf, der durch eine Reformergehäusewand 25 gebildet ist, die durch Extrudieren oder Gießen eines Metalls oder einer Legierung mit hoher Wärmeleitfähigkeit gebildet ist und die Reformierreaktionen nicht nachteilig beeinflusst. Wie sich aus Fig. 5 ergibt, erstrecken sich Rippen 25A und

25B von der Wand 25 jeweils radial nach innen und außen. Um die Wand 25 ist konzentrisch eine Verbrennungsgehäusewand 30 angeordnet, die ebenfalls durch Extrudieren oder Gießen gebildet ist und ebenfalls sich von der Wand 30 jeweils radial nach innen und außen erstreckende Rippen 30A und 30B aufweist. Aus Gründen der Klarheit sind die Rippen 30A und 30B in Fig. 4 nicht dargestellt. Eine weitere konzentrische Wand 31 bildet die äußere zylindrische Fläche des Brennstoffprozessors 2.

Der Brennstoffprozessor 2 weist somit 3 Strömungsbereiche auf. Der zentrale umfaßt die Reformierkammer 32. Diese ist zwischen den Rippen 25A mit Pellets aus einem Reformierkatalysator (nicht dargestellt). Vorteilhafterweise sind die Rippen 25A und die Umfangsfläche 25C der Wand 25 ebenfalls mit einem Katalysator beschichtet, z. B., durch Aufdampfen oder durch Aufwalzen von Katalysatorpulver auf die heiße Metalloberfläche. Der bevorzugte Reformierkatalysator ist eine auf einem geeigneten Substrat aufgebrachte Mischung aus den Oxiden des Kupfers und des Zinks und anderen geeigneten metallischen Zusammensetzungen in deren reduzierten oder teilweise reduzierten Form.

Der Ringraum zwischen der Reformergehäusewand 25 und der Verbrennungsgehäusewand 30 ist die Verbrennungskammer 33. Hier ist ein Verbrennungskatalysator auf die Rippen 25B und die Umfangsfläche 25D der Wand 25 aufgebracht. Brennbares Material, das einen Brennstoff, z. B. Methanol, das über die Leitung 34 zugeleitet wird (Fig. 3), und/oder Überschußgas von der Brennstoffzelle 9, das über die Leitung 23 zugeleitet wird (Fig. 3), umfaßt, und Oxydationsmittel 5, z. B. Luft oder Sauerstoff, das

über die Leitung 35 zugeleitet wird (Fig. 3), und/oder Überschußluft aus der Brennstoffzellenreinigungsleitung 22 (Fig. 3) werden der Verbrennungskammer 33 zugeführt und treten über Rohre, z.B. 36, in diese ein. Die Gase vermischen sich in einer Vorerwärmungszone 33A in der Verbrennungskammer 33 und die Verbrennung beginnt, wobei die volle Temperatur erreicht wird, wenn die (sich abwärts bewegendes Gase) die Zone A der Reformierkammer 32 erreichen. Die Verbrennungsprodukte verlassen die Kammer über das Rohr 40.

Der dritte Strömungsbereich des Brennstoffprozessors 2 ist die Vorwärmkammer 37, die durch den Ringraum zwischen den Wänden 30 und 31 gebildet ist. In dieser Kammer wird der zu reformierende Brennstoff durch die in der Verbrennungskammer stattfindende Verbrennungsreaktion erwärmt.

Der Zweck der Verwendung der mit einem Katalysator bedeckten Rippen 25B und der Fläche 25D ist die Förderung der katalytischen Verbrennung, so daß die Verbrennung tatsächlich in Kontakt mit dem Metall stattfindet und die Wärme direkt entlang den Rippen 25B durch die Wand 25 und entlang den Rippen 25A zum unreformierten Gas geleitet wird, das auf die Wärme wartet, um das Eintreten der Reaktion zu ermöglichen. Das Muster der Rippen 25A (Fig. 5) ist derart, daß so viel Wärme wie möglich gleichmäßig über den gesamten Querschnitt des Reformierbereichs eingebracht wird. Dennoch existiert ein minimaler abwärts und radial nach innen gerichteter Temperaturgradient entlang der Achse der Wand 25 aufgrund der größeren Entfernung, über die die Wärme geleitet wird.

Wie in Fig. 4 dargestellt, weist die Reformierkammer 32 drei Temperaturzonen A, B und C auf. Die Rippen 25A sind in der Vorwärmzone 33A am oberen Ende verkleinert und anschließend durch die Zonen A, B und C in ihrer vollen radialen Erstreckung beibehalten, da es beabsichtigt ist, im wesentlichen konstante Temperaturen in radialer Richtung zu erhalten. Die Rippen 25B sind andererseits nach unten verjüngt, so daß sie progressiv weniger Wärme in die Zonen B und C leiten, wodurch die gewünschte Temperatur in den Zonen gefördert wird.

Die Rippen 30A und 30B können über ihre gesamte Länge die gleiche Breite aufweisen, da es lediglich ihr Zweck ist, die Reaktanten (Metahmol und Wasser) vor deren Eintritt in die Zone A der Reformierkammer 32 auf ungefähr 300° C vorzuwärmen. Es sei darauf hingewiesen, daß die Rippen 25B größer sind als die Rippen 30A. Dies ist darin begründet, daß mehr Wärme in die Reformierkammer 32 geleitet werden muß, um die Wärme für die endothermische Reaktion zu liefern, als Wärme in die Vorwärmkammer 37 zum geeigneten Erwärmen der Reaktanten geleitet werden muß.

Die Innenfläche 30C und die Flächen der Rippen 30A der Kammer 30 müssen nicht notwendigerweise mit einem Katalysator beschichtet sein, da die stärkere Wärmeübertragung wahrscheinlich radial nach innen in die Reformierkammer 32 und nicht nach außen zur Vorwärmkammer 37 erforderlich ist. Jedoch kann die Wärmeübertragung zu den Kammern 32, 27 optimiert werden - zum Beispiel können die Oberflächen 30A und 30C nur teilweise mit einem Katalysator beschichtet oder einfach angeraut sein. Ähnlich können die Oberfläche 30D und die Oberflächen



der Rippen 30B zum Erzielen einer gewissen Verbesserung der Wärmeübertragung angeraut sein.

Die zu reformierenden Reaktanten 38 werden derart in die Reformierkammer eingebracht, daß die Gasströmung in der Reformierkammer 32 und diejenigen in der Verbrennungskammer 33 parallel verlaufen, d. h., daß die größte Wärmeübertragung in der Zone A auftritt, in der der Temperaturunterschied und der Wärmebedarf am größten sind. Da sich die Verbrennungsgase abwärts bewegen, ist weniger Gas zur Verbrennung übrig und die Temperatur sinkt. Somit sind, in Kombination mit dem Profil der Rippen 25B, die gewünschten Temperaturzonen in der Reformierkammer 32 erzielbar.

Demgegenüber ist die Gasströmung in der Verbrennungskammer 33 und der Vorwärmkammer 37 gegenläufig, da hier die Erfordernis gegeben ist, die Temperatur der Hauptmenge des Reaktantgases auf diejenige zu erhöhen, die zum Eintritt in die Reformierkammer 32 erforderlich ist. Somit werden die Temperaturunterschiede am Einlaß und am Auslaß maximiert, um den maximalen Wärmeübertragungswirkungsgrad zu erzielen. Wenn der Vorwärmwirkungsgrad maximiert wird, ist offensichtlich mehr Wärme zum Leiten in die Reformierkammer 32 verfügbar.

Die zum Optimieren der beiden zuvor dargestellten Wärmeübertragungserfordernisse nötigen Parameter sind zum Beispiel: die Anordnung der mit einem Katalysator zu beschichtenden Flächen; die Größe, die Zahl, die Abstände und das Profil der Rippen; die Konfiguration der Rippen, z. B. gerade oder schraubenlinienförmig, zur

Verbesserung der Turbulenz; die Richtung der Gasströmung, d. h., parallel oder gegenläufig, etc.

Obwohl dies in den Figuren 4 und 5 nicht dargestellt ist, können in der Reformierkammer 32 ungeschützte Heizelemente angeordnet sein. Obwohl ein solches elektrisches Erwärmen einen parasitären Verlust für das System darstellt, wird Wärme direkt in den Gasstrom geliefert. Darüber hinaus sind die Oberflächen der Elemente mit einer Oxidschicht bedeckt, die als Katalysator wirken kann. Diese Anordnung wird vorzugsweise nur in bestimmten Fällen verwendet, zum Beispiel beim Kaltstarten eines Systems oder wenn eine schrittweise Erhöhung der Wasserstoffproduktion erfordert ist.

Aus dem Brennstoffprozessor 2 gehen die heißen reformierten Gase 29 über das Rohr 39 in den ersten Wärmetauscher 28 und anschließend in eine Reihe anderer Wärmetauscherelemente, d. h., den Kondensator 42 und das Gas-Clean-up-System 43. Der Wärmetauscher 19 kühlt die Brennstoffzelle 9 und überträgt die Wärme auf Reaktanten 38. Die Reihenfolge, in der diese Wärmetauscherelemente in der Heiz-/Kühllinie auftreten, kann nach Belieben verändert werden. Jedoch entfernt der Kondensator 42 flüssiges Wasser und Methanol, die zum Wassertank 8A zurückgeleitet 44 werden.

Das Gas-Clean-up-System 43 verringert den Gehalt an Kohlenmonoxid und höheren Kohlenwasserstoffen auf Mengen, die die Brennstoffzelle 9 ohne unangemessenen Wirkungsgradverlust tolerieren kann. Gegenwärtige Ausbildungen von Festpolymer-Brennstoffzellen reagieren sehr anfällig auf das Vorhandensein von Kohlenmonoxid und das

Verfahren der Reduzierung seines Gehalts auf sehr geringe Mengen, d. h., auf Teile pro Million Teile, beginnt mit dem stöchiometrischen Verhältnis der Reaktanten.

Die gesamte Reformierreaktion - entsprechend (b) - zeigt, daß ein Methanolmolekül mit einem 1 Wassermolekül zu einem Kohlendioxid- und 3 Wasserstoffmolekülen reagiert. Somit sollte theoretisch ein stöchiometrisches Verhältnis von 1 : 1 von Methanol zu Wasser eine 100% Konversion ergeben, vorausgesetzt, daß für die endothermische Reaktion adäquate Wärme vorhanden ist. Jedoch ist dies in der Praxis selten der Fall. Zu Beginn der Reaktion b ist die Molekularkonzentration des Methanol und des Wassers hoch; ein Kontakt zwischen ihnen und eine nachfolgende Reaktion tritt sowohl in der Gasphase als auch, und dies leichter, an der Oberfläche des Katalysators auf. Die Reaktion zwischen 2 Molekülen erzeugt 4 Produktmoleküle. Im Verlauf der Zeit nimmt die Reaktantenkonzentration ab, bis schließlich die Reaktionsrate durch Diffusionsprozesse gesteuert wird. In Abwesenheit von Wasser zerfällt Methanol in Kohlenmonoxid und Wasserstoff, entsprechend der Reaktion (a).

Um dieses Problem zu vermeiden kann überschüssiges Wasser, zum Beispiel ungefähr das 1,1- bis 1,3-fache des stöchiometrischen Verhältnisses verwendet werden. Zwar stellen die zusätzliche Masse und das zusätzliche Volumen des Wassers Nachteile dar, z. B. bezüglich des Gewichts, der Größe der Vorrichtungen, zusätzlicher Heizbedarf (obwohl der größte Teil durch Wärmetauscher aufgefangen werden kann), etc. Diese Nachteile müssen jedoch gegen diejenigen abgewogen werden, die durch die

Verwendung eines größeren Gas-Clean-up-Systems 43 gegeben wären, wie im folgenden beschrieben.

Die Hauptverunreinigungen in dem reformierten Gas sind Wasser, unreaktiertes Methanol, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffe, z. B. Methan, Formaldehyd, Ameisensäure, und auf zwei oder mehr Kohlenstoffatomen basierende Zusammensetzungen, die sämtlich die Effizienz der Brennstoffzelle verringern. Bei einigen Verunreinigungen können sogar geringe Mengen letztlich erhebliche Auswirkungen haben, da die Verringerung der Effizienz kumulativ ist.

In Figur 3 ist das Gas-Clean-up-System mit dem Bezugszeichen 43 versehen und es ist in Figur 6 im Detail dargestellt, wobei erkennbar ist, daß das Clean-up-System 43 alle Komponenten innerhalb des durch die gestrichelte Linie gebildeten Rechtecks umfaßt. Der Kondensator 42 kann jedoch ebenfalls als der erste Teil des Gas-Clean-up-Systems angesehen werden, in dem kühle Reaktanten 38 den reformierten Gasstrom 12 kühlen. Das Kondensat aus unreaktiertem Methanol und Wasser, das in dem Kondensator 42 erhalten wird, wird in den Wassertank 8A rückgeführt 44. Der Gasstrom 12 passiert sodann ein erstes Bett aus Aktivkohle 47, um jegliche verbleibenden Kohlenwasserstoffe oder Metallionen zu absorbieren. Da Aktivkohle bei niedrigen Temperaturen besser wirkt, wird das Bett vorzugsweise gekühlt, z. B. durch die Reaktanten 38.

Der Gasstrom 12 geht als nächstes in einen katalytischen Reaktor 48 über, in dem das Kohlenmonoxid vorzugsweise zu Kohlendioxid oxidiert wird. Dies wird erreicht, indem

4193 026

geringe Mengen an Oxydationsmittel 45 über ein Ventil 46 eingebracht werden. Vorteilhafterweise wird die Konzentration des Kohlenmonoxids kontinuierlich gemessen, z. B. durch ein Analyse-Meßgerät 54, und über den Steuer-Mikroprozessor des Steuersystems 17 abgefragt 55, das das Ventil 46 über den Eingang 17D derart betätigt, daß 1,5 - 2,0x der stöchiometrische Bedarf an Sauerstoff geliefert wird. In der Praxis kann es jedoch schwierig sein, die Kohlenmonoxidkonzentration zu messen und es wird daher bevorzugt, eine Luft- oder Sauerstoffmenge auf der Basis der bekannten Betriebsbedingungen des Gesamtsystems zuzugeben. (Der Grund für das überschüssige Oxydationsmittel ist der selbe wie der zuvor genannte). Vorzugsweise oxidiert der Katalysator im Reaktor 48 Kohlenmonoxid vor Wasserstoff. Dieser Katalysator ist vorzugsweise eine Mischung aus Edelmetallen und geeigneten Metallzusammensetzungen auf einem geeigneten Substrat. Es ist ein zweiter katalytischer Reaktor 49 zum Oxidieren von Kohlenmonoxiden dargestellt. Dieser kann erforderlich sein, wenn Kohlenmonoxidgehalte hoch sind. Alternativ können die beiden Reaktoren 48, 49 parallel miteinander über elektrisch betätigte Umschaltventile verbunden sein, so daß ein frischer Reaktor verfügbar ist, wenn die Leistung des verwendeten Reaktors unter ein vorbestimmtes Niveau fällt. Das überschüssige Oxydationsmittel reagiert mit einem Teil des Wasserstoffgases.

Ein Nachteil der katalytischen Reaktoren 48, 49 ist, daß durch das Vorhandensein des Methanoldampfs weitere Reaktionen auftreten, was zur Erzeugung einiger unerwünschter Kohlenwasserstoffe führen kann. Daher ist vorzugsweise ein zweites Aktivkohlebett 50 vorgesehen.

Ein Problem des beschriebenen Gasverarbeitungsverfahrens ist, daß Kupfer- und, in geringerem Maße, Zinkionen in dem reformierten Gasstrom 12 zu finden sind. Diese stammen möglicherweise aus dem Reformerkatalysatoren, doch solange keine Betriebsabläufe zur Beseitigung des Problems erarbeitet sind, müssen diese Ionen durch eine Ionentauschersäule 51 entfernt werden.

Die letzte Stufe des Gas-Clean-up-Systems 43 erfolgt im Gasseparator 52, in dem eine Membran 53 angeordnet ist, die vorzugsweise Wasserstoff durchläßt. Palladium ist das herkömmliche Material für eine solche Membran, jedoch wird eine Polyamid-Membran bevorzugt. Die Poren dieser Membran sind ausreichend klein, um Wasserdampf, Kohlendioxid und höhere Kohlenwasserstoffe zurückzuhalten. Diese werden als Nebenprodukte 16 verworfen. Neben dem Wasserstoff können jedoch auch geringe Mengen Methan und Kohlenmonoxid die Membran passieren und zur Brennstoffzelle 9 gelangen. Dieser Gasstrom besteht aus fast reinem Wasserstoff und wird über die Leitungen 57 durch die Brennstoffzelle 9 rückgeführt. Um das Ansammeln von Verunreinigungen zu vermeiden, wird das Gas als Abgas 23 in den einen Teil des Brennstoffprozessors bildenden Brenner ausgelassen.

Obwohl die Kohlenmonoxidkonzentration sehr gering ist, z. B. unter 5 ppm, wird dieses Gas auf den Brennstoffzellenelementen adsorbiert und verringert deren Wirkungsgrad zunehmend. Um dies zu beheben, kann die Brennstoffzelle in regelmäßigen Abständen von dem Wasserstoffgas gereinigt werden, z. B. mit Stickstoff, mit Sauerstoff oder Luft gespült werden, um das Monoxid zu oxidieren und das gebildete Kohlendioxid zu entfernen,

und dann erneut gereinigt werden, bevor erneut wasserstoffreiches Gas eingelassen wird.

Es sei darauf hingewiesen, daß zwei Pumpen 7A, 7B unter Steuerung durch die Einheit 17A des Steuersystems 17 die erforderliche Menge und das Verhältnis zwischen Methanol und Wasser bei dem richtigen Druck in das Rohr für die Reaktanten 38 einspeisen. Da Methanol- und Wasserkondensat vom Kondensator 42 rückgeführt wird 44, wird zum Bestimmen der exakten Methanolkonzentration eine Analyseeinrichtung 58 verwendet, so daß die Einheit 17A die exakten Mengen an Methanol und Wasser, die jeweils über die Ventile 7C und 7D zum Erhalten der erforderlichen Mischung durchzulassen sind, bestimmen kann.

Die von den Pumpen 7A, 7B aufgebrachte Druck reicht aus, um die Methanol/Wasser-Mischung im flüssigen Zustand zu halten, bis diese auf weit über 100°C erwärmt ist. vorteilhafterweise wird die Mischung als Flüssigkeit beibehalten, bis sie die Vorwärmkammer 37 im Brennstoffprozessor 2 erreicht oder durchlaufen hat, zu welchem Zeitpunkt sie über ein (in Fig. 4 nicht dargestelltes Ventil) sehr schnell verdampft wird. Obwohl das Ventil, durch welches die Mischung sehr schnell verdampft wird, vorzugsweise der Vorwärmkammer 37 nachgeordnet ist, um so viel Wärme zu übertragen, wie während des flüssigen Zustandes der Mischung möglich ist, können Erfordernisse der ökonomischen Wärmeübertragung im Brennstoffprozessor 2 und im Wärmetauscher 28 sowie der Kompaktheit des Designs des Brennstoffprozessors das Anordnen des Ventils im Brennstoffprozessor 2 verhindern. Wie in Figur 3 dargestellt, kann das Ventil 41 daher an der nächsten geeigneten Position, die sich unmittelbar stromaufwärts

des Wärmetauschers 28 befindet, vorgesehen sein. Obwohl das schnelle Verdampfen ein adiabatischer Vorgang ist und die Temperatur daher geringfügig absinkt, ist die Flüssigkeit auf weit über 300°C erwärmt, so daß die Gase nach dem schnellen Verdampfen die zum Eintritt in die Reformierkammer 32 erforderliche Temperatur aufweisen. Die Vorteile dieses Vorgangs sind:

- i) eine bessere Vermischung der Reaktanten
- ii) keine Probleme mit Azeotropen
- iii) es treten weniger Probleme beim Erwärmen einer einphasigen Strömung auf
- iv) die Reaktanten behalten ihre ungebundene Wärme bei
- v) es ist energetisch leichter, Druck auf eine Flüssigkeit auszuüben als auf ein Gas und der sich ergebende Druck treibt die Reaktanten und Produkte, selbst nach dem schnellen Verdampfen, durch das gesamte Gasverarbeitungssystem, einschließlich der Membran 53, zur Brennstoffzelle 9.
- vi) die Wärmeübertragung auf eine Flüssigkeit ist aufgrund der größeren Grenzsichtkoeffizienten effizienter als die Wärmeübertragung auf ein Gas.

Die Oxydationsmittelzufuhr 5 erfolgt meist aus der Luft, wobei die Behandlung 6 normalerweise nur eine Filterung 6A und eine Feuchtigkeitsanpassung 6B (Fig. 3) erfordert. Sind größere Mengen an Verunreinigungen vorhanden, kann eine Reinigung erforderlich sein. Obwohl Luft die



offensichtliche Sauerstoffquelle ist, sind andere Quellen verfügbar, z. B. Flüssigsauerstoff oder Sauerstoff aus chemischen Prozessen wie der Zerlegung von Wasserstoffperoxid.

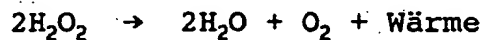
Figur 8 zeigt als Blockdiagramm das Prinzip der Verwendung von und des Wechsels zwischen verschiedenen Sauerstoffquellen. Die Notwendigkeit des Wechsels zwischen verschiedenen Sauerstoffquellen kann am besten durch die Anwendung des erfindungsgemäßen Stromerzeugungssystems zum Liefern von Energie für Unterwasserfahrzeuge beispielhaft dargelegt werden und wird im folgenden in diesem Zusammenhang beschrieben werden.

Wenn sich das Fahrzeug an der Oberfläche befindet oder schnorchelt (d. h., bei Periskoptiefe), wird Luft 5 durch das Ventil 7E durch das Gebläse 10 angesogen und über das Filter 6A, das ebenfalls mitgerissene Meereswassertropfen entfernen kann, und den Feuchtigkeitsregler 6B zur Brennstoffzelle 9 geleitet. Alternativ kann Luft 5 aus der Atmosphäre innerhalb des Unterwasserfahrzeugs angesaugt werden, die sodann über das Schnorchelsystem wieder aufgefüllt wird. Taucht das Unterwasserfahrzeug, wird das Ventil 7E geschlossen, um den Eintritt von Meereswasser zu verhindern, das Gebläse 10 wird abgeschaltet und es wird Sauerstoff aus einer anderen Quelle verwendet.

Eine zweite geeignete Sauerstoffquelle kann eine Tieftemperaturflüssigkeit 69 in einem isolierten Tank 70 sein. Flüssigsauerstoff (LOX) fließt über das Ventil 7F, den Verdampfer und Erwärmer 71 und den Feuchtigkeitsregler 6B zur Brennstoffzelle 9. In der Praxis können der

Verdampfer und der Erwärmer 71 in zwei Stufen vorgesehen sein. In der ersten Stufe kann Meereswasser zum Liefern von Wärme zur Verdampfung verwendet werden, während in der zweiten Stufe eine Wärmequelle zum Erwärmen des Gases auf eine geeignete Temperatur für den Einlaß in die Brennstoffzelle 9 verwendet werden.

Eine dritte Quelle ist verdünntes Wasserstoffperoxid, das sich gemäß der nachfolgenden Gleichung zerlegt:



Oberhalb einer bestimmten Konzentration zerlegt sich Wasserstoffperoxid autokatalytisch, d.h., die Reaktionswärme reicht aus, um die zur Fortsetzung der Dekomposition erforderliche Aktivierungsenergie zu liefern. Vorzugsweise wird Wasserstoffperoxid 75 verwendet und die Zerlegung 72 findet in Anwesenheit eines Katalysators statt. Obwohl die Reaktion, sobald sie begonnen hat, autokatalytisch verläuft, könnte eine geringe Wärmemenge (nicht dargestellt) zum Starten der Reaktion erforderlich sein. Ein Kondensator/Wasserseparator 73 entfernt flüssiges Wasser 74.

Eine weitere Alternative ist die Verwendung von konzentriertem Wasserstoffperoxid, das als HTP bekannt ist, und zwar sowohl als Sauerstoff- als auch als Wärmequelle. In diesem Fall wird Wasserstoffperoxid vom Vorrat 76 direkt zum Brennstoffprozessor 2 geleitet und in die zweite Kammer 33 eingelassen, in der die Dekompositionswärme, wie zuvor beschrieben, direkt zur Reformierkammer 32 übertragen wird. Nach dem Verlassen der Kammer 33 und dem Übertragen der Restwärme (nicht dargestellt), können

der Dampf und der Sauerstoff durch einen Kondensator/Wasserseparator 73 und das nicht kondensierte Gas zur Brennstoffzelle 9 geleitet werden. Es ist möglich, daß der katalytische Verbrenner 33 sowohl die Rolle der HTP-Dekomposition im Tauchzustand des Unterwasserfahrzeugs als auch der Verbrennung von Brennstoff (z. B. Methanol) bei Verwendung von Luft als Sauerstoffquelle übernimmt. Wenn dies nicht der Fall ist, sind getrennte Zonen 33 zur Verbrennung und 33B zur HTP-Dekomposition vorsehbar, die jeweils die zuvor beschriebenen Wärmeübertragungsprinzipien beinhalten. Stromabwärts des Brennstoffprozessors 2 ist ferner eine unterschiedliche Leitungsbildung erforderlich, z. B. zur Wärmeübertragung und Entsorgung des Verbrennungsabgases 26 der Verbrennungsprodukte, und zur Wärmeübertragung, Kondensation und Leitung zur Brennstoffzelle von HTP-Dekompositionsprodukten.

Die Wasserstoffperoxidvorräte 75, 76 können vorteilhafterweise in Polyäthylentaschen außerhalb der Druckhülle des Unterwasserfahrzeugs vorgesehen sein. Somit drückt der Tiefendruck die Flüssigkeit bei Bedarf in das Unterwasserfahrzeug, so daß Pumpen normalerweise nicht erforderlich und daher nicht dargestellt sind. Nahe der Oberfläche jedoch, wo die Druckunterschiede geringer sind, könnte ein Pumpen des Wasserstoffperoxids erforderlich sein.

Ventile 77 ermöglichen den Zugang einer oder mehrerer Luft- oder Sauerstoffquellen zur Brennstoffzelle 9 über das Rohr 13. Steuersysteme 17 betätigen die entsprechenden Ventile und stellen die Betriebsbedingungen ein, z. B. danach, ob Luft oder Sauerstoff zugeführt wird, so

daß die Oxydationsmittelquelle beliebig gewechselt werden kann, ohne daß eine wesentliche Veränderung des Pegels oder der Qualität des Ausgangsstroms 27 der Brennstoffzelle 9 auftritt.

Das zuvor beschriebene Verfahren und die Vorrichtung zur Verwendung verschiedener Sauerstoffquellen ermöglichen die Ausbildung eines Unterwasserfahrzeugs mit einer Brennstoffzelle als einziger Primärenergiequelle. Es besteht daher keine Notwendigkeit für einen Dieselmotor zum Wiederaufladen der Batterien.

Der Wasserstoff und die Luft werden von der Reformierkammer 32 und vom Oxydationsmittelvorrat 5 (über ein von einer Energiequelle 11 getriebenes Gebläse 10) jeweils über die Brennstoffleitungen 12 bzw. 57 und die Luftleitung 13 zur Brennstoffzelle 9 geleitet. Die Reservoirs 14 und 15 sind von jeder Leitung abzweigend vorgesehen, um plötzliche Anstiege der Gasströmungen aufzunehmen oder für kurzfristige Knappheit vorzusorgen. Der wahrscheinlichste Grund für plötzliche Anstiege oder kurzfristige Knappheit in den Gasströmungen sind Stufen-Veränderungen in der Leistungsabgabe 4 der Brennstoffzelle 9, wie im folgenden erläutert.

#### iv) Steuerung

Eine integrierte Steuerfunktion ist durch den einzelnen Block 17 (Fig. 1) angedeutet. Die Rolle der Reservoirs 14 und 15 als ein Aspekt der Steuerung wurde bereits erwähnt. Dies ist in den Feldern 14A bzw. 15A (Fig. 2) unterstrichen, in denen der Punkt B sich in beiden auf die "Menge" bezieht. Der Text neben jeder Flußlinie in

Fig. 2 zeigt die einzelnen Parameter, die überwacht und gesteuert werden müssen, um sicherzustellen, daß das gesamte System reibungslos und zuverlässig funktioniert und mit und beim Aufkommen des Bedarfs verfügbar ist.

Wie ersichtlich, besteht ein erhebliches Steuerungsproblem beim einfachen Aufrechterhalten von Dauerzustandsbedingungen. Wechselt der Ausgang der Brennstoffzelle von einem Leistungspegel zu einem anderen, werden die Probleme besonders durch die Zeitverzögerungen verschärft. Wird zum Beispiel der Leistungspegel angehoben, ist es erforderlich, mehr Brennstoff und Luft über den Brennstoffprozessor bzw. das Gebläse 10 zu leiten. Obwohl die elektrische Energie 11 zum Gebläse 10 leicht erhöht werden kann, verursacht der Brennstoffprozessor 2 eine erhebliche Zeitverzögerung und erfordert mehr Wasser 8A, obwohl die Wasserausgabe aus der Brennstoffzelle 9 noch nicht angestiegen ist, um den Bedarf zu decken. Daher ist der Wasservorrat 8A mit Pufferkapazitäten versehen, um den Bedarf während Übergangszeiten zu decken.

Dies ist ein Beispiel für die gegenseitigen Abhängigkeiten der verschiedenen Teile des Systems und der Implikationen des Vorsehens einer voll integrierten Steuerungsfunktion. Moderne Computer oder mikroprozessorgesteuerte Steuersysteme sind in der Praxis in der Lage, die Anzeigen aller in Fig. 2 dargestellten Instrumente, die sämtliche Parameter überwachen, zu prüfen und die nötigen Einstellungen zu bewirken, um Abweichungen von den Normen entgegenzuwirken. Bei jedem Auftreten von Übergängen, verändert das Steuersystem simultan oder konsekutiv zahlreiche der aufgeführten Parameter, bis ein Dauerzu-

stand auf dem neuen Betriebslevel erreicht ist. Das erfindungsgemäße Brennstoffzellensystem ist zur Verwendung bei einem elektrisch angetriebenen Motorfahrzeug gut geeignet. Obwohl eine Batterie als "Puffer" verwendet werden kann, verändert das Steuersystem bei einer solchen Anwendung stetig das Betriebslevel, während der Fahrer die Geschwindigkeit des Fahrzeugs im Verkehr regelt.

Das Steuersystem ist daher für die besondere Anwendung mit allen erforderlichen Einrichtungen der Linear-, Proportional-, Differential-, Integralsteuerung etc. entwickelt worden, zuzüglich der üblichen Rückkopplungs- und Optimalwert-Schleifen und jeglicher anderer erforderlicher Einrichtungen. Obwohl das eigentliche Steuersystem vorzugsweise elektronischer Natur ist, und elektrische Eingänge von den verschiedenen Sensoren empfängt, sind andere Arten der Steuerung für bestimmte Teile des Systems möglich.

Die Grundprinzipien des Steuersystems werden im folgenden in Zusammenhang mit Figur 7 beschrieben. Wie dargestellt, steht das Steuersystem 17 mit allen Teilen der Brennstoffzellen-Energieerzeugungssystems 17A-R in Verbindung; die gestrichelten Linien beziehen sich sowohl auf den Eingang von Parameterdaten, wie z. B. in Fig. 2 dargestellt, als auch auf den Eingang von Daten von bestimmten Komponenten, wie 54, 58 und 81, und auf den Steuersignalfluß. Die Rückkopplung von jedem einzelnen Element der gesteuerten Vorrichtungen, der Steuerung, der Überwachungseinrichtung, etc. zur Steuereinheit 17 ist durch den Pfeil 17R dargestellt. In Fig. 7 bezeichnet das Signal 17F jeglichen Steuerbefehl, der an die

Brennstoffzelle 9 auszugeben ist oder von einem beliebigen der Betriebsparameter, welche den Brennstoffzellenzustand steuern, rückgeführt wird. 17G und 17J beziehen sich jeweils auf Steuersignale zu und Rückführungssignale von der elektrischen Konditionierungs- 20 bzw. der Wählvorrichtung 17E. 17H überwacht die Verwendung der elektrischen Leistung 27C, da eine selektive oder vollständige Unterbrechung zum Schutz der Brennstoffzelle 9 (oder der Batterie 60) vor Überbeanspruchung erforderlich sein könnte.

Die Eingabe 59 durch den Bediener wird empfangen, wodurch das Steuersystem 17 veranlaßt wird, die gegenwärtige Situation über den Eingang 17I zu prüfen und zu reagieren. Der erste Eingang 59 kann zum Beispiel sein, daß ein Kaltstart des gesamten Systems erforderlich ist. Das Signal 17J veranlaßt die Wähleinrichtung 17E für elektrische Energie dazu, Energie von der Batterie 60 abzuziehen und über den Energiekonditionierer 20 zum Abnehmer 62 zu leiten. In diesem Fall besteht der Abnehmer 62 aus den Pumpen 7A, 7B und dem Gebläse 10, die durch die Signale 17B und 17C (s. auch Fig. 3) zum Einlaß von Methanol, Wasser und Luft in die Verbrennungskammer 33 betrieben werden. Die Ventile 61 (über 17K) und 63 (über 17L) steuern die Ströme der Reaktanten auf beinahe die selbe Art wie ein herkömmlicher Vergaser in einem Automobilmotor, z. B. mit dem Äquivalent einer Drosselklappensteuerung im kalten Zustand und unter Bewirken von den stöchiometrischen Erfordernissen näheren Bedingungen im warmen Zustand. Falls erforderlich, kann eine (nicht dargestellte) elektrische Zündung verwendet werden, um die Verbrennung leichter zu starten. Es kann ebenfalls

ein elektrisches Erwärmen in der Reformierkammer 32 erforderlich sein.

Wenn die Verbrennungskammer 33 die Betriebstemperatur erreicht hat, werden die Ventile 7C, 7D (über Signale der Steuereinheit 17A) geöffnet, um die Reaktanten in den Brennstoffprozessor einzulassen und so Wasserstoff in der Gasströmung 12 zu erzeugen. Wenn der Einlaßdruck den erforderlichen Pegel erreicht hat, werden der Wasserstoff und das Oxydationsmittel über die Ventile 66 und 64 (die durch die Signale 17P und 17M gesteuert werden) in die Brennstoffzelle 9 eingelassen und Energie 27 wird erzeugt. Da die Betriebstemperatur der Brennstoffzelle 9 ungefähr 70° C beträgt, nimmt der Wirkungsgrad und die erzeugte Energiemenge 27 allmählich zu, da die exothermische Brennstoffzellenreaktion einen Anstieg der Temperatur bewirkt. Beim Erreichen der Betriebstemperatur setzt das Brennstoffzellenkühlsystem 19 ein, um die erforderliche Temperatur beizubehalten. Die Ausgangswärme steht selbstverständlich zur Prozeßerwärmung im Rest des Systems zur Verfügung.

Die erste in der Brennstoffzelle 9 erzeugte Energie 27 geht über die Wähleinrichtung 17E in die Batterie 60 zurück, um die zum Starten der Pumpen 7A, 7B, des Gebläses 10, etc. verwendete Ladung zu ersetzen.

Arbeitet das Brennstoffzellen-Energieerzeugungssystem normal in einem ersten Dauerzustand, tritt über den Eingang 59 regelmäßig Bedarf nach einem Wechsel in den zweiten Dauerzustand auf. Wenn das System zum Beispiel ein Motorfahrzeug treibt, kann der Fahrer beschleunigen wollen, oder, wenn das System ein Haus mit Energie ver-



sorgt, kann der Bewohner ein zusätzliches elektrisches Gerät, zum Beispiel eine Heizung, einschalten wollen. Es ist offensichtlich, daß die Erfordernis, Brennstoff mit einer Geschwindigkeit zu verarbeiten, die den Anforderungen an die Brennstoffzelle entspricht, zu einer zeitlichen Verzögerung führt, so daß ein schnelles Ändern des Ausgangs 27 in Reaktion auf einen Eingang 59 aus der Brennstoffzelle allein heraus nicht möglich ist. Die Lösung dieses Problems wird im folgenden beschrieben.

Ein typischer Festpolymer-Brennstoffzellenstapel 9 besteht zum Beispiel aus 35 einzelnen Zellen, die in der Lage sind, eine maximale Ausgangsleistung von 5kW zu erzielen, wobei Luft als Oxydationsmittelzufuhr verwendet wird. Mit reinem Sauerstoff sind Energiepegel bis zu 8kW möglich. Wenn die Menge des von der Zelle abgezogenen Stroms zunimmt, fällt die Spannung ab. Die korrekte Vorgehensweise ist, die Strömungsrate der Reaktanten und den Druck der Gase zu erhöhen, d. h., die molekulare Dichte der Brennstoffzelle 9 vor dem Anstieg des entnommenen Energiemenge zu erhöhen. Ausfallsichere Systeme können zum Schutz der Brennstoffzelle vor zufälliger Beschädigung in der Brennstoffzellensteuerung vorgesehen sein.

Da ein Bediener in der Praxis keine Verzögerung des Energieaufbaus für einige Sekunden wünscht, wird die Batterie 60 als "Puffer"-Versorgungsquelle zum Ausgleich des Mangels verwendet. Es sei zum Beispiel angenommen, daß die Energienachfrage 27A 100 Amp beträgt und das Eingangssignal 59 125 Amp erfordert. Die Steuerung 17 kann über 17E 25 Amp aus der Batterie 60 entnehmen, so daß der Eingang in den Energiekonditionierer 20 100 (27)

plus 25 (27A), zusammen also einen Gesamtausgang von 125 Amp (27B) ergibt. Somit wird der Bedarf eines Energieverbrauchers 62 in Höhe von 125 Amp unmittelbar befriedigt. Der Bedarf 27C kann entweder als (mechanische) Drehenergie für das Fahrzeug oder als elektrische Energie oder als der jeweiligen Anwendung entsprechende Energie vorliegen.

Gleichzeitig bewirken andere Signale, z. B. 17B, 17C etc. eine Erhöhung des Durchsatzes des Reaktantgases bzw. des Oxydationsmittels, so daß die Gasströmungen zur Brennstoffzelle 9 nach wenigen Sekunden das Äquivalent eines Energieausgangs von z.B. 135 Amp erreichen. Die Energiewähleinrichtung 17E entnimmt sodann 135 Amp aus der Brennstoffzelle 9, leitet 125 Amp an den Konditionierer 20 und verwendet die verbleibenden 10 Amp zum Wiederaufladen der Batterie 60 über die Verbindung 27A. Die Verbindungen von und zur Batterie 60 sind mit Pfeilen an beiden Enden dargestellt, um anzuzeigen, daß Energie 27A entweder zum Laden der Batterie hinein, oder hinaus fließen kann, um den Bedarf des Systems oder einen erhöhten externen Bedarf zu decken.

Es ist bekannt, einen externen Bedarf entweder aus einer Brennstoffzelle oder alternativ aus einer Batterie zu decken. Jedoch arbeitet die Brennstoffzelle 9 unter normalen Umständen gemäß der Erfindung immer und die Batterie 60 wirkt als Puffer, um entweder übermäßigen Bedarf zu decken oder überschüssige erzeugte Energie zu absorbieren. Die Wähleinrichtung 17E und der Konditionierer 20 stellen die Qualität der Ausgangsenergie 27B derart ein, daß sie für die erforderlichen Zwecke 62

stets geeignet ist, z. B. als Gleichstrom, Wechselstrom oder eine Mischung aus beiden.

Aus Fig. 3 ist ersichtlich, daß der Druck der Wasserstoffzufuhr zur Brennstoffzelle 9 durch die Ventile 65 und 66 unter Steuerung durch die Signale 17N und 17P, das Luftreservoir 14 und das Rückschlagventil 67 gesteuert wird, und daß der Druck des Oxydationsgases durch die Ventile 63 und 64 (unter Steuerung durch die Signale 17L und 17M), das Luftreservoir 15 und das Rückschlagventil 68 gesteuert wird. Die beiden Rückschlagventile 67, 68 dienen zum sicheren Abschalten der Brennstoffzelle 9 im Falle eines dramatischen Abfalls des Einlaßdrucks, z. B. durch einen Ausfall der Oxydationsmittelleitung 45. Im Falle beider Versorgungsgase ist der Druck in den jeweiligen Leitungen höher als das in der Brennstoffzelle 9 erforderliche Maximum und die Gasströmungen werden daher über die Ventile 64 und 66 gedrosselt, um die erforderlichen Drücke für jede einzelne Leistungsausgabe zu erhalten.

Die Reservoirs 14 und 15 sind für die Verringerung der aufgrund des wechselnden Energiebedarfs entstehenden Zeitverzögerungen wichtig. Es sei zum Beispiel angenommen, daß das Volumen des Oxydationsmittelrohrnetzes zwischen dem Rückschlagventil 68 und der Brennstoffzelle 9  $V$  und der Druck  $P$  ist. Es sei ferner angenommen, daß die Menge des Gasverbrauchs  $V$  ist, und daß diese durch frisches Gas  $V$  ersetzt wird, so daß sich das System in einem stabilen Zustand befindet.

D. h.,  $PV = \text{konstant}$

Wenn der Bedarf nunmehr verdoppelt wird, d.h., das verbrauchte Volumen  $2V$  ist, dies jedoch nur durch  $V$  ersetzt wird, fällt der Druck auf die Hälfte des vorherigen Drucks ab, so daß

$$\frac{1}{2}P \times 2V = \text{konstant}$$

Wird nunmehr das Reservoir 15 hinzugenommen, erhöht dies das Volumen des Netzes auf, zum Beispiel,  $20V$ . Bei einem Verbrauch von  $V$  und einer Ersatzmenge  $V$ , wie zuvor, ergibt dies:

$$P \times 20V = \text{konstant}$$

Verdoppelt sich der volumetrische Verbrauch, und wird dieser immer noch nur durch  $V$  ersetzt, beträgt das "äquivalente" Volumen nach einem Zeitintervall  $19V$  ( $20V - 2V + 1V$ ), so daß  $P$  um einen Faktor von  $19/20$ , d. h., 5% fällt. Da der Druck  $P$  höher ist als der in der Brennstoffzelle 9 erforderliche Druck, d. h., die Gase werden durch die Ventile 64 und 66 gedrosselt, erhöht das Vorhandensein der Reservoirs 14 und 15 die Reaktionsgeschwindigkeit des Energieerzeugungssystems beim Übergang von einem Bedarfspegel zu einem anderen erheblich. Wenn der Bedarf verringert wird, können die Ventile 64 und 66 selbstverständlich weiter geschlossen werden und der Druck in den Reservoirs kann zeitweilig ansteigen.

Wie zuvor erwähnt, finden die Reaktionen in der Brennstoffzelle zwischen zwei Gasen, Wasserstoff und Sauerstoff statt, die auf die katalytischen Elemente der Brennstoffzelle adsorbiert sind. Daher sind die Eigenschaften der Gase und gasigen Mischungen für die Reak-

tionskinetik bedeutsam. Es ist eine allgemeine Regel bei der Reaktion zweier Gase, daß die Reaktionsrate beim Annähern der Moleküle aneinander proportional zum steigenden Druck steigt. Dieser Effekt ist in den Fällen deutlicher, in denen das Le Chatelier-Prinzip, wie in diesem Fall, anwendbar ist, in dem drei Moleküle Gas zu zwei Molekülen (flüssigem) Wasser reagieren. Je größer der Druck in der Brennstoffzelle 9 ist, desto effizienter ist ihr Betrieb, d. h., desto größer ist die Energieabgabe pro Volumeneinheit.

Leider erfordert die Konstruktion der Brennstoffzelle eine große Anzahl von Platten und ist daher nicht für eine Beaufschlagung mit hohem Druck geeignet, da die Verbindungsstellen zwischen jedem benachbarten Plattenpaar einzeln abgedichtet werden müssen. In der Praxis ist ein Druckunterschied zum Atmosphärendruck von ungefähr 2 bar der maximale Druck, der ohne erhebliches Leckagerisiko sicher erreichbar ist.

Wie in Figur 9 dargestellt, besteht eine Möglichkeit zur Verbesserung des Wirkungsgrades der Brennstoffzelle 9 darin, diese in einem druckbeaufschlagbaren Behälter 78 anzuordnen und den Innendruck auf ungefähr 30 bar zu erhöhen. Dann kann der Innendruck der Brennstoffzelle 9 sicher auf ungefähr 31 oder 32 bar erhöht werden und die Energieabgabe steigt erheblich. Bei einer Variante dieses Prinzips kann Inertgas 79, z. B. Stickstoff, zum Bewirken der Druckbeaufschlagung verwendet werden. Ein Druckfühler 80 überwacht den Druck und gibt den Meßwert 81 an die Steuerung 17 weiter.

Eine andere Variante ist in Figur 10 dargestellt, bei der der Behälter 78 größer ist als für eine einfache Erhöhung des Drucks in der Brennstoffzelle 9 erforderlich ist, und bei der dieser mit einem der Reaktanten, zum Beispiel Luft 5, über das Gebläse 10 druckbeaufschlagt wird. Somit kann der Behälter 78 ebenfalls die Rolle des Luftreservoirs 15 ausüben. In diesem Fall ist der Druck in den Behälter 78 größer als in der Brennstoffzelle 9 und die Luft wird über das Ventil 64 eingelassen. Alternativ kann der Druck in dem Behälter 78 geringer sein als in der Brennstoffzelle 9, wobei in diesem Fall ein Sekundärluftgebläse 62 vorgesehen sein kann.

Es sei darauf hingewiesen, daß unter Druck stehende Luft, oder Sauerstoff, zu starken Bränden führen kann, wenn brennbare Materialien, z. B. Fette an Rohrstücken, vorhanden sind. Daher ist großes Augenmerk auf Einzelheiten des Designs und der Ausrüstung zu legen. Unter diesem Gesichtspunkt sollten elektrische Vorrichtungen, wie der Motor des Gebläses 82 und die elektromagnetischen Steuerventilantriebe außerhalb des Behälters 78 angeordnet sein und über Durchführungen etc. durch die Behälterwand hindurch arbeiten.

In Fig. 10 sind zwei zusätzliche Sicherheitsvorkehrungen dargestellt, die in den erfindungsgemäßen System vorgesehen werden können. Bei der ersten Maßnahme bildet eine Wand der Brennstoffzelle 9 einen Teil der Wände des Behälters 78; die gemeinsame Wand ist mit 78A bezeichnet. Bei dieser Anordnung verläuft die Wasserstoffleitung 12 nicht durch das druckbeaufschlagte Luft/Sauerstoff-Reservoir 15, so daß keine Leckage eines Gases in

das andere auftreten kann, die zur Bildung einer potentiell explosiven Mischung führen könnte. Die zweite Maßnahme ist das zusätzliche Vorsehen des Druckunterschiedsfühlers 86 zur Überwachung des Druckunterschieds zwischen dem Reservoir 15 und dem Inneren der Brennstoffzelle 9. Wie bereits zuvor erläutert, können die Dichtungen zwischen benachbarten Platten in der Brennstoffzelle 9 nur einem geringen Druckunterschied widerstehen, so daß der Fühler 86 über das Signal 87 an die Steuerung 17 sicherstellen kann, daß diese Grenze nicht erreicht wird.

In Abhängigkeit davon, ob der Druck in der Brennstoffzelle 9 höher oder niedriger ist als derjenige in dem Reservoir 15, kann möglicherweise eine Leckage in die oder aus der Brennstoffzelle 9 auftreten. Als weitere Sicherheitsmaßnahme kann daher der Brennstoffzellenelementestapel in einer (nicht dargestellte) dünne Kunststoffhülle angeordnet werden, die sowohl Sauerstoff- als auch Wasserstoffsensoren enthält (nicht dargestellt). Nach der Reinigung mit einem Inertgas, z. B. Stickstoff, erkennen diese Sensoren jegliche Leckage aus der Brennstoffzelle 9 heraus. Im Falle einer Leckage in die Brennstoffzelle 9 hinein, wird der Kunststoff an die Außenseite der Platten angedrückt und trägt zur Wirkung der Dichtungen bei.

Obwohl der Behälter 78 ein zusätzliches Gewicht darstellt, wird dies durch die zusätzliche Energieabgabe mehr als ausgeglichen.

v) Kühlung

Wie bereits beschrieben, ist es ein Merkmal des in den Zeichnungen dargestellten Systems, daß Wärme in einigen Teilen des Systems erzeugt wird, z. B. in der Brennstoffzelle 9, und in anderen Teilen erforderlich ist, z. B. dem Reformer 2. Um das System zu optimieren und den Gesamtwirkungsgrad zu erhöhen, wird stets Abwärme verwendet. Wenn diese nicht direkt zur Prozeßerwärmung 3 verwendet werden kann, kann sie zur Raumheizung 18 verwendet werden, anstatt abgelassen zu werden, d. h., es wird kombiniert Wärme und Energie erzeugt wird.

Fig. 2 zeigt, daß sowohl die Brennstoffzelle 9 und der Energiekonditionierer 20 jeweils Kühlbedarf 19 und 21 haben. Jedoch entnehmen die Strömungen der überschüssigen Luft und des Gases 22 bzw. 23 sowie das Produktwasser 8 sämtlich Wärme aus der Brennstoffzelle 9. Alle diese Strömungen werden, wie noch zu beschreiben ist, effizient genutzt, doch wenn das Wasser 8 zur Verwendung in dem Reformer 2 gesammelt wird, muß der Gasstrom gekühlt werden, um ein Kondensieren des Dampfs oder des Wasserdampfs (im Befeuchter 6B) und ein Sammeln im Tank 8A zu ermöglichen. Dies schafft selbstverständlich latente Wärme.

Es sei darauf hingewiesen, daß Luft 5 nach dem Komprimieren erwärmt 6B wird, so daß das Volumen der zu komprimierenden Luft, und daher die vom Gebläse 10 benötigte Energie, minimiert ist. Ferner ist wahrscheinlich, daß der Wärmeübertragungskoeffizient mit der Abnahme der Dichte der erwärmten Luft steigt. Nach dem Extrahieren des Wassers wird überschüssiges Abgas 23, das unver-



brauchten Wasserstoff (und Kohlendioxid, wenn dieses nicht nach dem Reformieren entfernt wurde) enthält, zu dem Brenner geleitet, der ein integraler Bestandteil des Brennstoffprozessors ist. Hier wird das Gas mit der Überschußluft 22 aus der Brennstoffzelle und jeglicher zusätzlich erforderlicher Luft 35 verbrannt. Die Reformer-2/Brennereinheit ist als einzelne Einheit ausgebildet, um eine maximale Wärmeübertragung zum Reformer sowie eine wirksame Verwendung der Abwärme in den Gasströmen 22 und 23 zu gewährleisten. Unter Anlaufbedingungen, wenn keine überschüssigen Ströme 22 und 23 vorliegen, kann reines Methanol als der Brennstoff verwendet werden, bis ein stabiler Zustand erreicht ist.

In Abhängigkeit von dem bestimmten Design des Systems kann das Abgas 26 des Brenners des Brennstoffprozessors einen hohen Druck aufweisen, wenn es über eine (nicht dargestellte) Turbine ausgelassen werden kann, die mit einem (nicht dargestellten) kleinen Generator verbunden ist, um die elektrische Energieabgabe 27 aus der Brennstoffzelle 9 zum Konditionierer 20 zu liefern. Obwohl dieser Beitrag gering ist, ist er bei einem großen kontinuierlich arbeitenden System doch erheblich und stellt einen Teil der Maximierung der Synergie des Gesamtsystems dar.

Wenn das Abgas 26 nicht über eine Turbine genutzt werden kann, kann es über einen (nicht dargestellten) Wärmetauscher verwendet werden, um entweder Prozeßwärme 3 oder Raumwärme 18 zu liefern. Auf diese Weise kann die gesamte hierin offenbarte Brennstoffzellenenergieerzeugungsanlage auch eine kombinierte Wärme- und Energieanlage werden, wodurch der Gesamtwirkungsgrad des Systems, z.

B. zur Verwendung für Haushaltszwecke oder in einer isolierten Örtlichkeit, weiter erhöht wird.

In Zusammenhang mit Fig. 3 sei darauf hingewiesen, daß der Wärmetauscher 28 zur Übertragung von Wärme aus dem erwärmten reformierten Gasstrom 12 vor dem Reformieren zur Methanol/Wasserversorgung 38 geleitet wird. Der gekühlte reformierte Gasstrom 12 ermöglicht das Kondensieren und Entfernen unreformierten Methanols und Dampfs in dem Kondensator 42 vor der selektiven Oxydation des vorhandenen Kohlenmonoxids und dem Leiten in die Brennstoffzelle 9 über die Leitung 57.

vi) Energiekonditionierung

Der Pegel der Energieausgabe 27 aus der Brennstoffzelle 9 ist von der Rate, mit der Brennstoff und Luft den einzelnen Zellen zugeführt werden, und unter Umständen von dem Zustand der Zellen abhängig. Jede Zelle erzeugt einen geringen Strom mit niedriger Spannung und, in Abhängigkeit von der Verbindung der Zellen untereinander, kann der Ausgang 27 ein starker Strom mit niedriger Spannung oder ein schwächerer Strom mit höherer Spannung sein. In jedem Fall ist die Energie 27 Gleichstrom.

Der Energiekonditionierer 20 wird zum Wandeln des Brennstoffzellenausgangs in eine Form von Elektrizität verwendet, die leicht verwendbar ist. Bei der einfachsten Möglichkeit kann der Energiekonditionierer 20 die Energie 27 dazu verwenden, eine Reihe von Batterien zu laden und/oder Energie direkt, zum Beispiel, einem elektrisch angetriebenen Fahrzeug zuzuführen. In diesem Fall kann die Brennstoffzelle mit einem im wesentlichen konstanten

Ausgang arbeiten, wodurch Antriebsenergie geliefert wird und die Batterie für plötzliches Beschleunigen auf einem geeigneten Ladungspegel gehalten wird. Der Batterie kann ebenfalls durch regeneratives Bremsen Energie zugeführt werden.

Bei einer weiteren Anwendung, z. B. einer Wohnungsenergieeinheit, wäre die erforderliche Ausgangsleistung vorzugsweise Wechselstrom. Obwohl wahrscheinlich eine Batterie als Hilfe vorgesehen ist, zum Beispiel zum Starten des Systems, kann der Konditionierer 20 den Gleichstromausgang 27 der Zelle in Wechselstromenergie umwandeln. Wahlweise kann eine komplexe elektronische Schaltung vorgesehen sein, um die Frequenz und die Spannung zu stabilisieren, wenn vorübergehende Veränderungen im Bedarf auftreten, z. B., wenn eine elektrische Heizung angeschaltet wird. Eine Kombination von Wechselstrom- und Gleichstromausgängen ist möglich.

Bei der Anwendung des erfindungsgemäßen Systems zur Erzeugung elektrischer Energie in einem Unterwasserfahrzeug, könnte ein Bedarf an Energie auftreten, der über das von der Brennstoffzelle 9 lieferbare Maximum hinausgeht, z. B. bei der Flucht vor einem Feind. Wenn zum Beispiel 600kW Leistung erforderlich sind und die Brennstoffzelle 9 lediglich 400kW liefern kann, kann die Differenz von 200 kW über den erforderlichen Zeitraum von beispielsweise 15 Minuten von der Batterie geliefert werden. Am Ende dieser Zeitspanne verlangsamt das Unterwasserfahrzeug die Fahrt oder hält an und die Batterien werden so schnell wie unter Sicherheitsaspekten möglich wiederaufgeladen.

Wenn herkömmliche Diesel-Elektro-Unterwasserfahrzeuge zum Wiederaufladen der Batterien auftauchen, kann das gesamte Schiff gut belüftet werden, um jegliche Gase zu entfernen, die während des Wiederaufladens erzeugt wurden. Bei einem Wiederaufladen unter Brennstoffzellenantrieb während des Tauchzustands des Fahrzeugs ist dies nicht möglich, und es müssen Maßnahmen zum Minimieren der Gaserzeugung ergriffen werden; die erzeugten Gase sind Wasserstoff und Sauerstoff (die eine explosive Mischung bilden), jedoch können diese bei heftiger Gasbildung mit einem Nebel aus Schwefelsäure verunreinigt sein.

Um die Batterie 60 so schnell wie möglich wiederaufzuladen, ohne das Risiko einer erheblichen Gasbildung einzugehen, muß die Ausgangsspannung der Brennstoffzelle 9 geringfügig höher gehalten werden als diejenige der Batterie 60, z. B. 0,1 - 0,2 Volt höher. Um dieses Parameter genau zu regeln, kann ein Differentialvoltmeter 83 (Fig. 7) verwendet werden, z. B. um die Spannungsdifferenz ( $\Delta V$ ) zwischen dem Brennstoffzellenausgang 27 und der Batteriespannung zu messen. Die Meßwerte werden kontinuierlich 84 über die Wähleinrichtung 17E für die elektrische Energie zum elektrischen Steuersystem 17R und 17 sowie 17G und 17H geleitet, um für anderen Energieverbrauchszwecke des Fahrzeugs verfügbar zu sein.

Der Wert von  $\Delta V$  (83) ergibt eine Rückkopplung des Zustands der Batterie 60. Mögliche Verfahren, die das Steuersystem 17 zum Konstanthalten von  $\Delta V$  verwenden kann, sind:

i) Regulieren eines oder beider Reaktanten

Dies beinhaltet die genaue Regelung eines oder mehrerer Parameter, z. B. Gasdruck, Gaskonzentration und/oder volumetrische Strömungsraten. In einem praktischen System wird bevorzugt, einen Reaktanten sehr genau, den anderen weniger genau zu regeln; dies schafft eine gute Regelung von  $\Delta V$  über die genaue Regelung des einen Reaktanten, ohne den anderen Reaktanten zu einem begrenzenden Faktor werden zu lassen.

ii) Konditionieren des Energieausgangs

Eine präzise elektrische/elektronische Steuerung des Brennstoffzellenenergieausgangs wird durch Einheiten wie 17E oder 17 oder deren Äquivalente erzielt.

In der Praxis können Elemente beider Steuerverfahren zusammen verwendet werden, da, es sei daran erinnert, stets ein anderer Bedarf an Energieverbrauch 62 besteht, z. B. für die Unterkünfte des Unterwasserfahrzeugs, den Betrieb der Überwachungs- oder Ballastsysteme, etc., wodurch stufenweise Veränderungen in den elektrischen Parametern bewirkt werden, welchen die Steuerung der Reaktantenparameter allein nicht schnell genug folgen könnte.

Somit kann durch die vorliegende Erfindung die Batterie eines Unterwasserfahrzeugs

i) ohne wesentliche Gasbildung geladen werden;

ii) in der Schwebe, d.h., in einem Zustand sofortiger Bereitschaft beim Auftreten eines Bedarfsanstiegs gehalten werden;

iii) zur Energieversorgung von Gleichstromsystemen (und Wechselstromsystemen) entweder getrennt oder in Zusammenwirken mit der Brennstoffzelle verwendet werden.

Die vorliegende Erfindung ermöglicht ein Design eines Unterwasserfahrzeugs, das vollständig auf Brennstoffzellen- und Batterietechnologie basiert - d.h., es besteht keine Notwendigkeit für einen Dieselmotor.

Ein Unterwasserfahrzeug hat drei Betriebsarten, nämlich:

- i) an der Oberfläche
- ii) das Schnorcheln, d. h., bei Periskoptiefe
- iii) Tieftauchen

An der Oberfläche oder beim Schnorcheln ist Luft 5 die bevorzugte Quelle des Sauerstoffs für die Brennstoffzelle 9 über das Gebläse 10 (Fig. 8), beim Tieftauchen ist stattdessen Flüssigsauerstoff (LOX) 69 oder Wasserstoffperoxid 75 oder 76 die Quelle. Es ist gängige Praxis in der Unterwasserfahrzeugtechnik zwei völlig getrennte und selbständige Antriebssysteme vorzusehen, z. B. einen oder mehrere Dieselmotoren und eine Batterie oder einen Nuklearreaktor und eine Batterie (und üblicherweise auch einen Dieselmotor). Im Falle der vorliegenden Erfindung ist die Brennstoffzelle 9 vielseitiger als der Dieselmotor, da sie die Hauptantriebsquelle des Unterwasserfahrzeugs ist, ob es sich an der Oberfläche

befindet, schnorchelt oder taucht, und sie kann darüber hinaus die Batterie in jeder der drei Betriebsarten wiederaufladen.

Um die Zuverlässigkeit zu maximieren, können die Brennstoffzellenenergiesysteme doppelt, z. B. an Back- und Steuerbord, und/oder unterteilt vorgesehen sein. Zum Beispiel kann ein Vielfaches einer kleinen Standardausführung einer Reformiereinheit und Brennstoffzelle vorgesehen sein, oder eine/sämtliche einer Vielzahl von Reformiereinheiten 2 versorgt eine/sämtliche einer Vielzahl von Brennstoffzellen 9. Auf diese Weise führt der Ausfall einer oder mehrerer Reformiereinheiten oder Brennstoffzellen nicht zu einem vollständigen Verlust der Brennstoffzellenenergie, da die ausgefallene(n) Einheit(en) isoliert und umgangen werden kann (können). Dies verleiht der Energieanlage im Vergleich zu einem oder zwei Dieselmotoren eine bessere Verfügbarkeit.

#### vii) Abfall-Management

Es ist ein Merkmal des Systems, daß Wärme in einigen Teilen des Systems erzeugt wird, z.B. dem Brennstoffzellenstapel 9, und daß sie in anderen Teilen erforderlich ist, z. B. dem Reformer 2. Um das System zu optimieren und seinen Gesamtwirkungsgrad zu maximieren, wird Abwärme stets verwendet. Wenn sie nicht direkt zur Prozeßerwärmung 3 verwendet werden kann, wird sie zur Raumerwärmung 18 verwendet, anstatt ausgelassen zu werden, wobei in diesem Fall kombiniert Wärme und Energie erzeugt wird. Das Management und die Entsorgung des Abfalls sind in Fig. 1 mit Austragzyklen 85 wiedergegeben.

Wie zuvor erläutert, wird jede Abströmung, die nicht wirtschaftlich zur Erzeugung von entweder ausreichender Wärme für einen Wärmetausch, für chemische Energie zur Verbrennung oder für Raumerwärmung verwendbar ist, vorzugsweise über einen katalytischen Konverter, z.B. Kohlenwasserstoffe 16, in die Atmosphäre oder einen Ablauf ausgelassen.

Wie bereits erwähnt, werden das Methanol 1 und das Wasser 8A als Flüssigkeiten druckbeaufschlagt 7A, 7B und sodann erwärmt, bevor sie rasch in die Reformierkammer 32 verdampft werden. Dies wird einem Erwärmen vor dem Druckbeaufschlagen vorgezogen. Diese Bevorzugung bringt vier Vorteile mit sich, nämlich: eine Flüssigkeit ist leichter druckbeaufschlagbar (unter dem Aspekt der erforderlichen Energie), sie ist effizienter erwärmbar (unter dem Aspekt der Wärmeübertragung), wenn sie erwärmt wird, steigt der Druck weiter an, und eine Flüssigkeitspumpe ist physikalisch kleiner als ein Gaskompressor. Wie ebenfalls erwähnt, arbeiten die Reformiereinheit 2 und die Brennstoffzelle 9 bei hohem Druck effizienter. Somit werden alle Abströme, z.B. 16, 22, 23 und 26, mit hohem Druck ausgestoßen.

Sämtliche dieser Abströme können als Wärmequellen für einen oder mehrere der folgenden Zwecke verwendet werden:

- i) Prozeßerwärmung, z. B. zum Liefern von Wärme für einen Reaktantstrom;



ii) Raumerwärmung, z. B. derart, daß die Energieerzeugungsanlage kombiniert Wärme und Energie liefert (CHP);

iii) Energieerzeugung, z. B. durch Erwärmen eines adiabatisch über eine Turbine in einem herkömmlichen thermodynamischen Zyklus zur Erzeugung elektrischer Energie zu expandierenden flüssigen Kühlgases.

Zusätzlich zu dem Vorhergehenden, kann die Druckenergie eines oder mehrerer der Abgasströme 16, 22, 23 und 26 verwendet werden, ungeachtet der Tatsache, ob der Strom bereits als Wärmequelle verwendet wurde oder nicht, indem das Gas durch eine (nicht dargestellte) Turbine adiabatisch expandiert wird. Die Turbine kann entweder zum Treiben eines Generators zur Erzeugung weiterer elektrischer Ausgangsenergie oder zum Treiben einer Pumpe, z.B. eines Gebläses 10, verwendet werden. Jegliche zusätzliche elektrische Ausgangsenergie kann konditioniert werden 17E, 20 und addiert sich zur Gesamtausgangsenergie 27B. Jeder Antrieb einer Pumpe erfolgt über deren elektrischen Antriebsmotor und kann somit den Antrieb ersetzen oder ergänzen, d. h., den zum Drehen des Motors erforderlichen elektrischen Strom vollständig oder teilweise ersetzen; ein elektrischer Antriebsmotor ist für die Pumpen, z. B. das Gebläse 10, immer erforderlich, um das System kalt zu starten.

Wenn das erfindungsgemäße Energieerzeugungssystem in einem Unterwasserfahrzeug verwendet wird, werden die flüssigen Brennstoffe unter Druck gelagert - zum Beispiel wird LOX 69 kryogenisch unter sehr hohem Druck

gelagert und das Wasserstoffperoxid 75, 76 hat den selben Druck wie das Wasser außerhalb des Unterwasserfahrzeugs. Bei dieser Verwendung wird der Druck in dem gesamten Brennstoffzellenenergieerzeugungssystem auf einen Druck erhöht, der geringfügig über demjenigen außerhalb des Unterwasserfahrzeugs bei maximale Tauchtiefe liegt. Dies erlaubt stets das Auslassen von Abfallprodukten in das Meer, ohne daß weiteres Pumpen erforderlich wäre. Brennbare Gase können katalytisch verbrannt, zum Kondensieren des Wassers gekühlt und das lösliche Kohlendioxid entweder in einfachem Meerwasser oder mit einer geringen Menge an zugesetztem Alkali aufgelöst werden. Das sich ergebende Meerwasser, oder die Suspension, kann über ein Ventil in das Meer ausgelassen werden. Dieses Verfahren hat die Vorteile, daß kein weiterer Energieaufwand erforderlich ist, und daß es ruhig ist, d. h., es entsteht kein externes Geräusch durch kollabierende Gasblasen beim Auflösen des Kohlendioxids.

Aus dem Vorhergehenden ist ersichtlich, daß ein in geeigneter Weise entworfenes und gehandhabtes Brennstoffzellensystem ein geeignetes Mittel für eine große Zahl von Energieerzeugungsanforderungen darstellt. Der höhere Wirkungsgrad des Systems in Verbindung mit den Nichtvorhandensein geräuschvoller Abgase macht es auch unter Umweltaspekten akzeptabel. Dem Fachmann sind die zahlreichen Anwendungsmöglichkeiten des hierin zuvor offenbarten Grundsystems und die für die jeweilige besondere Verwendung erforderlichen Variationen ersichtlich, die sämtlich in den Rahmen der Erfindung fallen.

Das beschriebene System bietet eine geeignete, saubere, effiziente und abgeschlossene Einrichtung zur Erzeugung elektrischer Energie, die dort anwendbar ist, wo Netzelektrizität nicht verfügbar ist.

ZUSAMMENFASSUNG

4193 026

Energieerzeugungssystem

Ein System zur Erzeugung elektrischer Energie weist eine Brennstoffzelle (9) und Zuführungen (1) (5) für Substanzen auf, die zum Liefern geeigneter Reaktanten für die Brennstoffzelle zu verarbeiten sind. Die Heiz- und Kühlanforderungen des gesamten Systems werden so weit wie möglich in einem Gleichgewicht gehalten und ein Steuersystem (17) ist zum Regulieren des Systems vorgesehen, um den Wirkungsgrad zu verbessern. Das Verarbeiten einer der Substanzen kann eine Reformierreaktion zur Bildung des Wasserstoffreaktanten für die Zelle beinhalten und es können Reservoirs (14, 15) in den Reaktantenzuführleitungen vorgesehen sein. Eine Batterie (60) kann mit der Brennstoffzelle über eine Schalteinrichtung (17E) parallel geschaltet sein, um dadurch entweder die Leistung der Brennstoffzelle zu erhöhen oder um die Batterie durch die Brennstoffzelle zu laden, so daß die Batterie von der Brennstoffzelle unabhängig Energie liefern kann, oder um Energie für das Starten des Systems zu liefern.

(Fig. 1)

## Patentansprüche

## 1. System zur Erzeugung elektrischer Energie mit:

- einer Zuführung (1) eines wasserstoffhaltigen Brennstoffs;
- einer Sauerstoffzuführung (2);
- einer Brennstoffzelle (9), die in der Lage ist, elektrische Energie zu erzeugen, wenn ihr Wasserstoff und Sauerstoff zugeführt werden;
- einem Reformer (2) zum Reformieren des wasserstoffhaltigen Brennstoffs, um Wasserstoff zum Zuführen zur Brennstoffzelle zu erhalten;
- Einrichtungen (7A) (10) zum Zuführen des Wasserstoffs und des Sauerstoffs zur Brennstoffzelle, um elektrische Energie zu erzeugen;
- Einrichtungen (22) (23) (44) (16) (26) zum Abführen von Abfallprodukten, die in der Brennstoffzelle und anderen Teilen des Systems entstehen;
- einer Steuereinrichtung (17) zum Regulieren von Teilen des Systems (9) (20) (60) (2) und zum Regulieren der Durchflußströme des Systems (7C) (7D) (7F) (7G) (7H) (41) (46) (61) (62) (63) (64) (65) (66); und
- Wärmetauschereinrichtungen (19) (28) (42) (47), die zwischen den Heiz- und Kühlanforderungen in-

nerhalb des Systems im wesentlichen ein Gleichgewicht bewirken,

bei dem der Reformer aufweist: (i) eine Reformierkammer (32), in der die Reformierung stattfindet, mit einer Außenwand (25), einer Einlaßeinrichtung zum Zuführen des zu reformierenden Brennstoffs (38) zur Reformierkammer, und einer Auslaßeinrichtung (39A) zum Entfernen von Wasserstoff aus der Reformierkammer, (ii) eine konzentrische zweite Kammer (33) die auf ihrer Innenseite durch die Wand (25) und auf ihrer Außenseite durch eine Wand (30) begrenzt ist, mit einer Einlaßeinrichtung (36) zum Zuführen des für eine exothermische Reaktion geeigneten Materials zur zweiten Kammer, und einer Auslaßeinrichtung (40) zum Entfernen von Reaktionsprodukten aus der zweiten Kammer, und (iii) eine konzentrische Vorwärmkammer (37), die auf ihrer Innenseite durch die Wand (30) und auf ihrer Außenseite durch eine Wand (31) begrenzt ist, zum Vorwärmen des zu reformierenden Brennstoffs, mit einer Einlaßeinrichtung zum Zuführen des zu reformierenden Brennstoffs zur Vorwärmkammer und einer Auslaßeinrichtung zum Entfernen von vorgewärmtem Brennstoff aus der Vorwärmkammer und zum Zuführen desselben zur Reformierkammer, wobei die gemeinsame Wand (25) mehrere Rippen (25A, 25B) aufweist, die derart durch die Wand hindurchgehen, daß sie sich jeweils in die zweite Kammer und die Reformierkammer erstrecken und Wärme von der zweiten Kammer zur Reformierkammer übertragen, und die gemeinsame Wand (30) mehrere Rippen (30A) (30B) aufweist, die derart durch die Wand hindurchgehen, daß sie sich jeweils in die Vorwärmkammer und die zweite Kammer erstrecken und Wärme von der zweiten Kammer in die Vorwärmkammer leiten, und wobei der Materialfluß durch die

zweite Kammer parallel zum Brennstofffluß durch die Reformierkammer (32) und gegenläufig zum durch die Vorwärmkammer (37) verlaufenden Fluß des zu reformierenden Brennstoffs verläuft.

2. System zur Erzeugung elektrischer Energie nach Anspruch 1, ferner mit Vorrichtungen (6A, 6B) zum Verarbeiten einer sauerstoffhaltigen Substanz, um die Sauerstoffzuführung (2) zu bilden.
3. System zur Erzeugung elektrischer Energie nach Anspruch 1 oder 2, bei dem das für eine exothermische Reaktion geeignete Material ein brennbares Material ist.
4. System zur Erzeugung elektrischer Energie nach Anspruch 1 oder 2, bei dem das für eine exothermische Reaktion geeignete Material Wasserstoffperoxid ist und bei dem die exothermische Reaktion eine Dekompositionsreaktion ist.
5. System zur Erzeugung elektrischer Energie nach Anspruch 1, 2, 3 oder 4, bei dem die Rippen (25A) in der Reformierkammer verjüngt sind.
6. System zur Erzeugung elektrischer Energie nach einem der Ansprüche 1 - 5, bei dem die Rippen (30A) (30B) verjüngt sind.
7. System zur Erzeugung elektrischer Energie nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem ein Reformierkatalysator auf den Rippen der, und/oder auf der Innenwandfläche (25C) der Wand (25) der Reformierkammer vorgesehen ist.

8. System zur Erzeugung elektrischer Energie nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem ein Katalysator für die exothermische Reaktion auf den Oberflächen der Rippen (25B) (30A) der, und/oder auf den Innenflächen (30C) (25D) der Wände der zweiten Kammer vorgesehen ist.

9. System zur Erzeugung elektrischer Energie nach einem der vorhergehenden Ansprüche, mit einer Einrichtung zum Mischen des wasserstoffhaltigen Brennstoffs mit Wasser vor dem Zuführen in die Reformierkammer (32).

10. System zur Erzeugung elektrischer Energie nach Anspruch 9, mit einer Einrichtung zum Druckbeaufschlagen der Brennstoff-/Wassermischung.

11. System zur Erzeugung elektrischer Energie nach Anspruch 9 oder 10, mit einer Einrichtung zum Druckbeaufschlagen der Brennstoff-/Wassermischung bis zu einem Druck, der ausreicht, die Reaktanten oder deren Produkte ohne weitere Treibeinrichtungen durch das System zu treiben.

12. System zur Erzeugung elektrischer Energie nach Anspruch 10 oder 11, mit einer Einrichtung zum Erwärmen der druckbeaufschlagten Brennstoff-/Wassermischung auf eine Temperatur über der in der Reformierkammer (32) erforderlichen und einer Einrichtung zum schnellen Verdampfen der Brennstoff-/Wassermischung.

13. System zur Erzeugung elektrischer Energie nach Anspruch 12, bei dem die Erwärmungseinrichtung die Vorwärmkammer (37) aufweist.



14. System zur Erzeugung elektrischer Energie nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei der ein Reformierkatalysator in Pellet-Form in der Reformierkammer vorgesehen ist.

15. System zur Erzeugung elektrischer Energie nach einem der vorhergehenden Ansprüche, ferner mit einer Einrichtung (42) (43) zum Reinigen des Wasserstoffreaktanten, der durch das Reformieren des Brennstoffs erzeugt wurde.

16. System zur Erzeugung elektrischer Energie nach Anspruch 15, bei dem die Reinigungseinrichtung eine Einrichtung (47) (51) zum Entfernen von Kohlenwasserstoffen und metallischen Ionen; eine Einrichtung (48) zum katalytischen Oxidieren von Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid und eine Membraneinrichtung (52) (53) zum Entfernen von Wasserdampf, Kohlendioxid und höheren Kohlenwasserstoffen aufweist.

17. System zur Erzeugung elektrischer Energie nach einem der Ansprüche 3 oder 5 bis 16, sofern diese auf Anspruch 3 rückbezogen sind, und mit einer Einrichtung (23) zum Aufnehmen von überschüssigem Wasserstoffreaktanten von der Brennstoffzelle in das brennbare Material.

18. System zur Erzeugung elektrischer Energie nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Wärmetauscheinrichtung Mittel (28) zum Vorwärmen des wasserstoffhaltigen Brennstoffs für den Reformier unter Verwendung von Wärme des Reformers aufweist.

19. System zur Erzeugung elektrischer Energie nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Wärmetauscher-

einrichtung eine Einrichtung (19) zum Vorwärmen des wasserstoffhaltigen Brennstoffs für den Reformier unter Verwendung von Wärme des Reformers aufweist.

20. System zur Erzeugung elektrischer Energie nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Einrichtung zum Zuführen des Wasserstoffs und des Sauerstoffs Reservoirs (14) (15) für die Reaktanten aufweist.

21. System zur Erzeugung elektrischer Energie nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Brennstoffzelle (9) in einem druckbeaufschlagten Behälter angeordnet ist.

22. System zur Erzeugung elektrischer Energie nach Anspruch 21, bei dem der druckbeaufschlagte Behälter größer ist als die Brennstoffzelle (9) und wobei der druckbeaufschlagbare Behälter als ein Reservoir (15) für einen der Reaktanten dient.

23. System zur Erzeugung elektrischer Energie nach Anspruch 22, bei dem die Brennstoffzelle (9) in einer Kunststoffhülle angeordnet ist.

24. System zur Erzeugung elektrischer Energie nach Anspruch 23, bei dem Wasserstoff- und/oder Sauerstoffsensoren in der Kunststoffhülle angeordnet sind.

25. System zur Erzeugung elektrischer Energie nach einem der vorhergehenden Ansprüche, mit einer Einrichtung zum Liefern eines hohen Drucks in der Reformierkammer (37).

26. System zur Erzeugung elektrischer Energie nach einem der Ansprüche 1 bis 25, das ferner eine wiederaufladbare Batterie (60) parallel zu der Brennstoffzelle aufweist und bei dem die Steuereinrichtung eine Wähleinrichtung (17E) aufweist, durch welche die Batterie die Brennstoffzelle unterstützt, wenn der Energiebedarf steigt, und von der Brennstoffzelle geladen wird, wenn der Bedarf sinkt oder konstant ist.

27. System zur Erzeugung elektrischer Energie für ein Unterwasserfahrzeug mit einem System zur Erzeugung elektrischer Energie nach einem der Ansprüche 1 bis 25, ferner mit einer wiederaufladbaren Batterie (60) und bei dem die Steuereinrichtung (17) eine Wähleinrichtung (17E) aufweist, die zum Bewirken einer Parallelschaltung der Batterie (60) mit der Brennstoffzelle (9) betreibbar ist, derart, daß die Batterie (60) und die Steuereinrichtung (17) betreibbar sind, um:

- (a) Energie zum Initiieren des Betriebs der Brennstoffzelle zu liefern,
- (b) Energie von der Brennstoffzelle (9) zu empfangen, um die Batterie (60) wiederaufzuladen und die Batterie auf einem gegebenen Ladungspegel zu halten,
- (c) in Verbindung mit der Brennstoffzelle (9) Energie von der Batterie (60) zu liefern, um dadurch zur Befriedigung einer gegebenen Energienachfrage eine kombinierte Ausgangsleistung zu erzeugen.

28. System zur Erzeugung elektrischer Energie nach Anspruch 27, bei dem die Steuereinrichtung (17) ferner derart betreibbar ist, daß sie der Batterie (60) ermöglicht, Energie unabhängig von der Brennstoffzelle (9) zu liefern.

29. System zur Erzeugung elektrischer Energie nach einem der vorhergehenden Ansprüche, mit einer durch Abgas von dem System getriebenen Turbine zur Erzeugung elektrischer oder mechanischer Energie.

30. System zur Erzeugung elektrischer Energie nach einem der vorhergehenden Ansprüche, mit einem Arbeitsfluid, einer Einrichtung zum Verdampfen des Arbeitsfluids durch Wärmeaustausch mit Abgasen von dem System und einer durch das verdampfte Arbeitsfluid getriebenen Turbine.

31. System zur Erzeugung elektrischer Energie nach einem der vorhergehenden Ansprüche, mit einer Einrichtung zum Auflösen von Abgasen aus dem System in wäßriger Lösung.

32. System zur Erzeugung elektrischer Energie nach einem der vorhergehenden Ansprüche, mit einer Einrichtung zum Extrahieren von Wärme aus Abgasen des Systems und zum Transportieren der Wärme zur Verwendung außerhalb des Systems zur Erzeugung elektrischer Energie.

33. System zur Erzeugung elektrischer Energie nach den Ansprüchen 27 oder 28, mit einer Einrichtung zum Druckbeaufschlagen der Reaktanten bis zu einem Druck, der ausreicht, die Reaktanten, Produkte oder Abgase aus dem System durch das System zu treiben und die Abgase aus

dem Unterwasserfahrzeug auszulassen, wenn sich dieses bei seiner maximalen Tauchtiefe befindet.

34. System zur Erzeugung elektrischer Energie nach dem Anspruch 25, 26 oder 33, wenn es die einzige Energiequelle ist.

35. Verfahren zur Erzeugung elektrischer Energie, mit den folgenden Schritten:

- Vorsehen eines wasserstoffhaltigen Brennstoffs und einer Sauerstoffzuführung;
- Vorsehen einer Brennstoffzelle (9), die in der Lage ist, elektrische Energie zu erzeugen, wenn ihr Wasserstoff und Sauerstoff zugeführt werden;
- Reformieren des wasserstoffhaltigen Brennstoffs in einem Reformier, um Wasserstoff zum Zuführen zur Brennstoffzelle zu erhalten;
- Zuführen des Wasserstoffs und des Sauerstoffs zur Brennstoffzelle, um elektrische Energie zu erzeugen;
- Abführen der Abfallprodukte aus der Brennstoffzelle und anderen Teilen des Energieerzeugungssystems;
- Regulieren der Betriebsparameter des gesamten Energieerzeugungssystems und der einzelnen Teile des Systems und Regulieren des Flusses zwischen den Teilen; und

- Herstellen im wesentlichen eines Gleichgewichts zwischen den Heizanforderungen eines oder mehrerer Teile des Systems und den Kühlanforderungen eines oder mehrerer anderer Teile des Systems, wobei eine Wärmequelle mit einer exothermischen Reaktion in einer zweiten Kammer (33) vorgesehen ist, wobei die zweite Kammer (33) die Reformierkammer im wesentlichen derart umgibt, daß ein vorbestimmter Wärmepegel durch die gemeinsame Wand der zweiten Kammer und der Reformierkammer in die Reformierkammer übertragen wird, wobei die Wärmeübertragung von Rippen unterstützt wird, die sich durch die gemeinsame Wand (25) der Reformierkammer und der zweiten Kammer von der zweiten Kammer in die Reformierkammer erstrecken, und wobei eine Vorwärmkammer (37) zum Vorwärmen des wasserstoffhaltigen Brennstoffs vor dem Reformieren vorgesehen ist, wobei die Vorwärmkammer die zweite Kammer (32) im wesentlichen derart umgibt, daß Wärme durch die gemeinsame Wand (30) der zweiten Kammer (33) und der Vorwärmkammer (37) in die Vorwärmkammer (37) geleitet wird, wobei die Wärmeübertragung von Rippen (30A) (30B) unterstützt wird, die sich durch die gemeinsame Wand (30) der Vorwärmkammer und der zweiten Kammer von der Vorwärmkammer (37) in die zweite Kammer (33) erstrecken, und wobei der Fluß des exothermisch reagierenden Materials durch die zweite Kammer (33) parallel zum Brennstofffluß durch die Reformierkammer (32) und gegenläufig zum durch die Vorwärmkammer (37) verlaufenden Fluß des zu reformierenden Brennstoffs verläuft.

4193 026

36. Verfahren zur Erzeugung elektrischer Energie nach Anspruch 35, bei dem ein Katalysator für die exothermische Reaktion auf der Oberfläche der Rippen und der Außenfläche (25D) der gemeinsamen Wand (25) vorgesehen ist.

37. Verfahren zur Erzeugung elektrischer Energie nach Anspruch 35 oder 36, bei dem die exothermische Reaktion eine Verbrennungsreaktion ist.

38. Verfahren zur Erzeugung elektrischer Energie nach Anspruch 35 oder 36, bei dem die exothermische Reaktion die Dekomposition von Wasserstoffperoxid ist.

39. Verfahren zur Erzeugung elektrischer Energie nach einem der Ansprüche 35 bis 38, bei dem eine wiederaufladbare Batterie (60) parallel zu der Brennstoffzelle (9) geschaltet ist und bei dem die Steuereinrichtung (17) eine Wähleinrichtung (17E) aufweist, die betreibbar ist, um:

(a) Energie (27) von der Brennstoffzelle (9) zur Batterie (60) zu liefern, um die Batterie (60) wiederaufzuladen, wenn der Energiebedarf (27C) fällt oder konstant ist,

(b) Energie von der Batterie (60) abzuziehen, um die Ausgangsleistung (27) der Brennstoffzelle zu erhöhen, wenn der Energiebedarf (27C) steigt.

40. Verfahren zur Erzeugung elektrischer Energie nach Anspruch 39, bei dem beim Liefern von Energie von der Brennstoffzelle (9) zum Wiederaufladen der Batterie

(60), die Steuereinrichtung (17) den Ausgang (27) der Brennstoffzelle (9) derart konditioniert, daß die von der Brennstoffzelle (9) an die Batterie (60) gelieferte Spannung geringfügig höher ist als die Batteriespannung.

41. Verfahren zur Erzeugung elektrischer Energie nach Anspruch 40, bei dem die Steuereinrichtung (17) den Ausgang der Brennstoffzelle (9) durch genaues Steuern der Einlaßrate eines oder beider Reaktanten in die Brennstoffzelle reguliert.



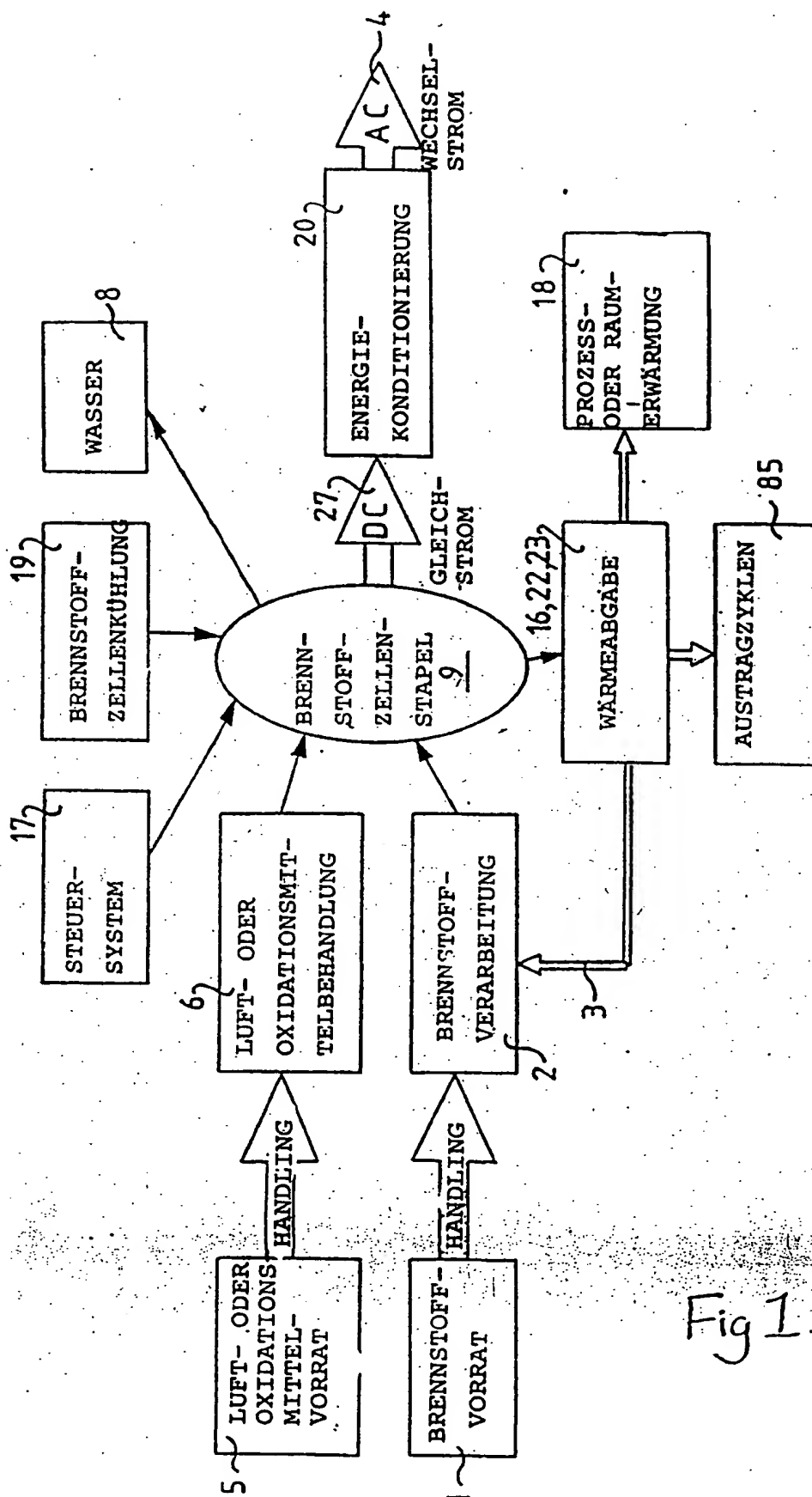


Fig 1.

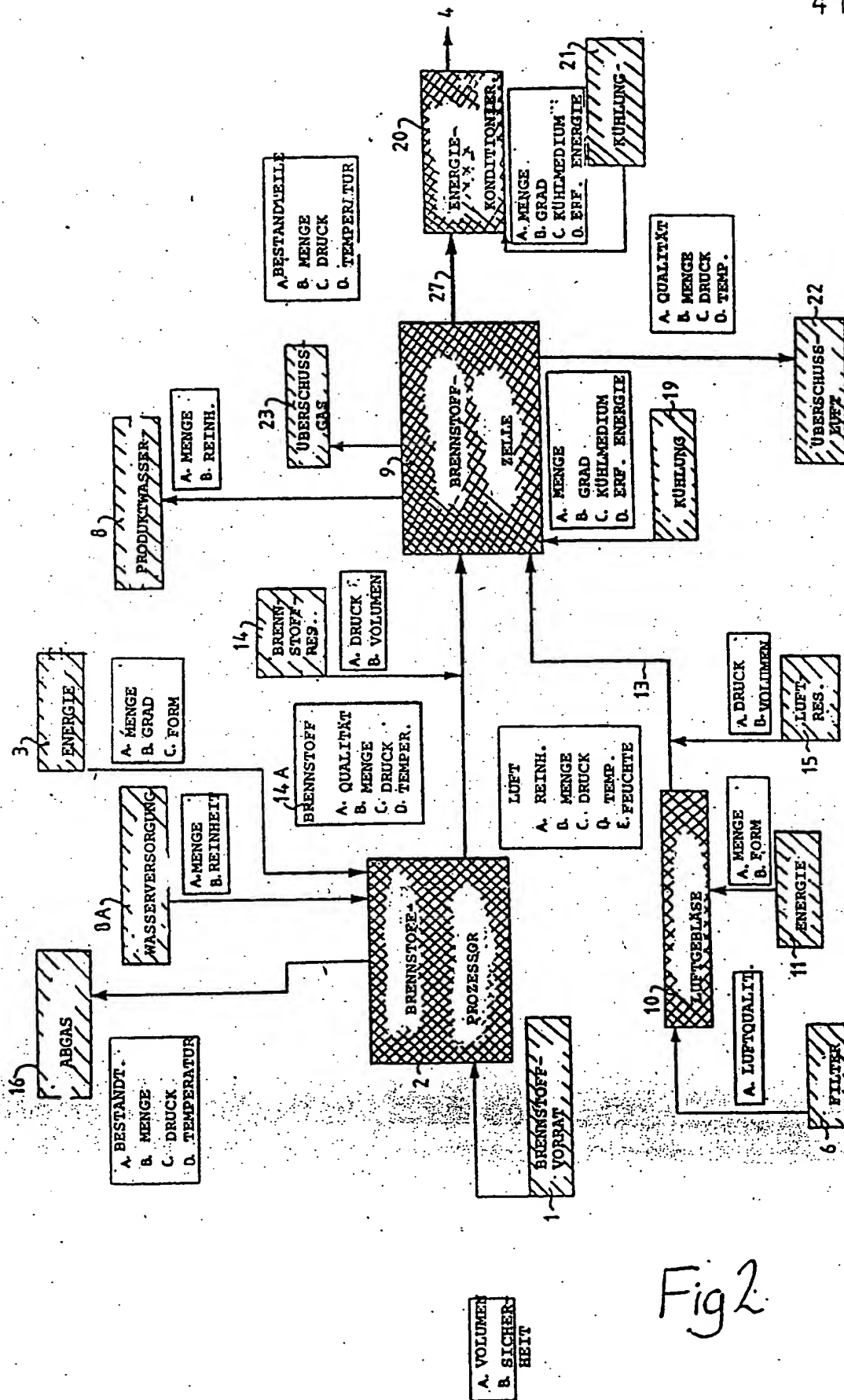
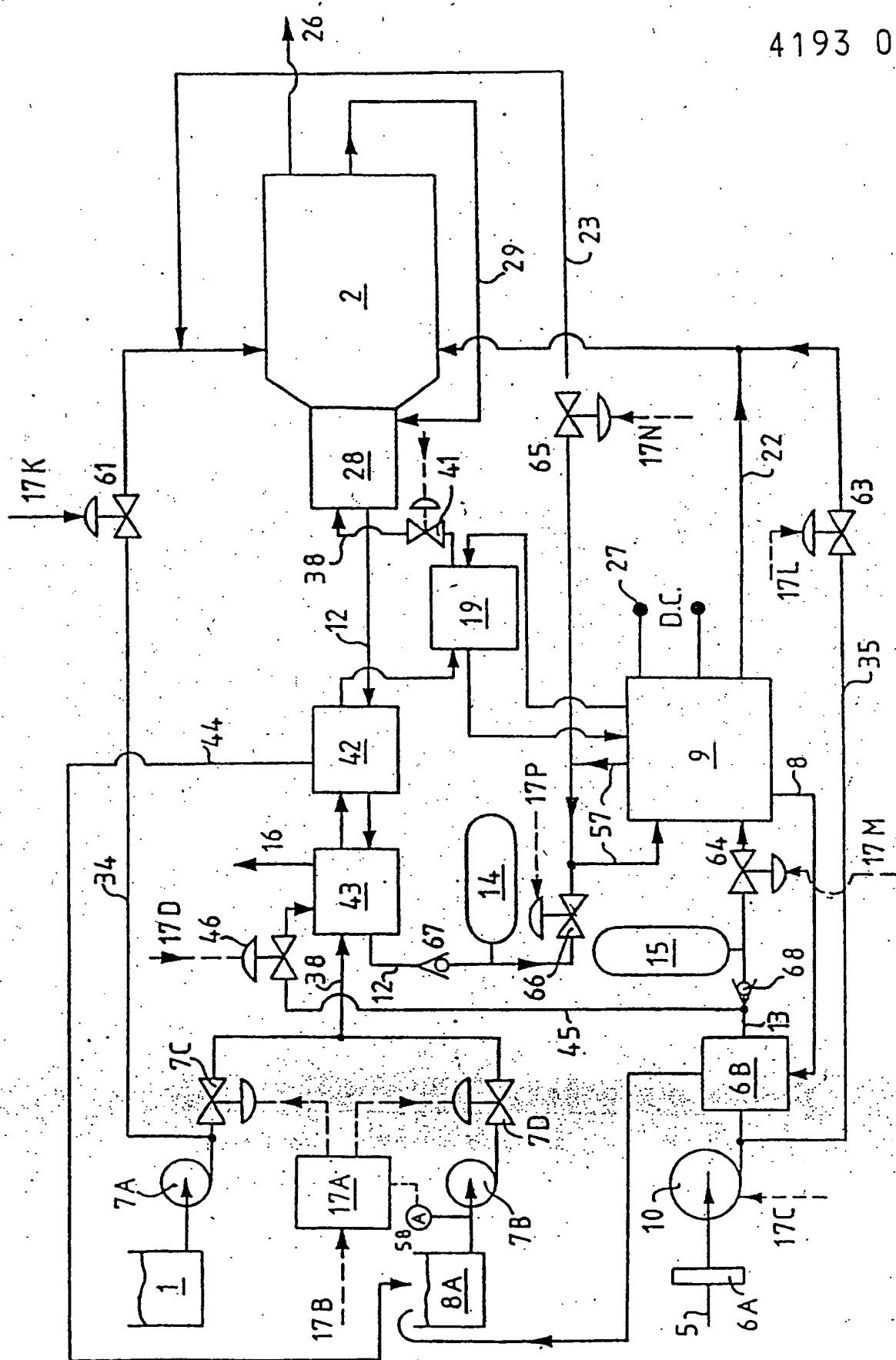
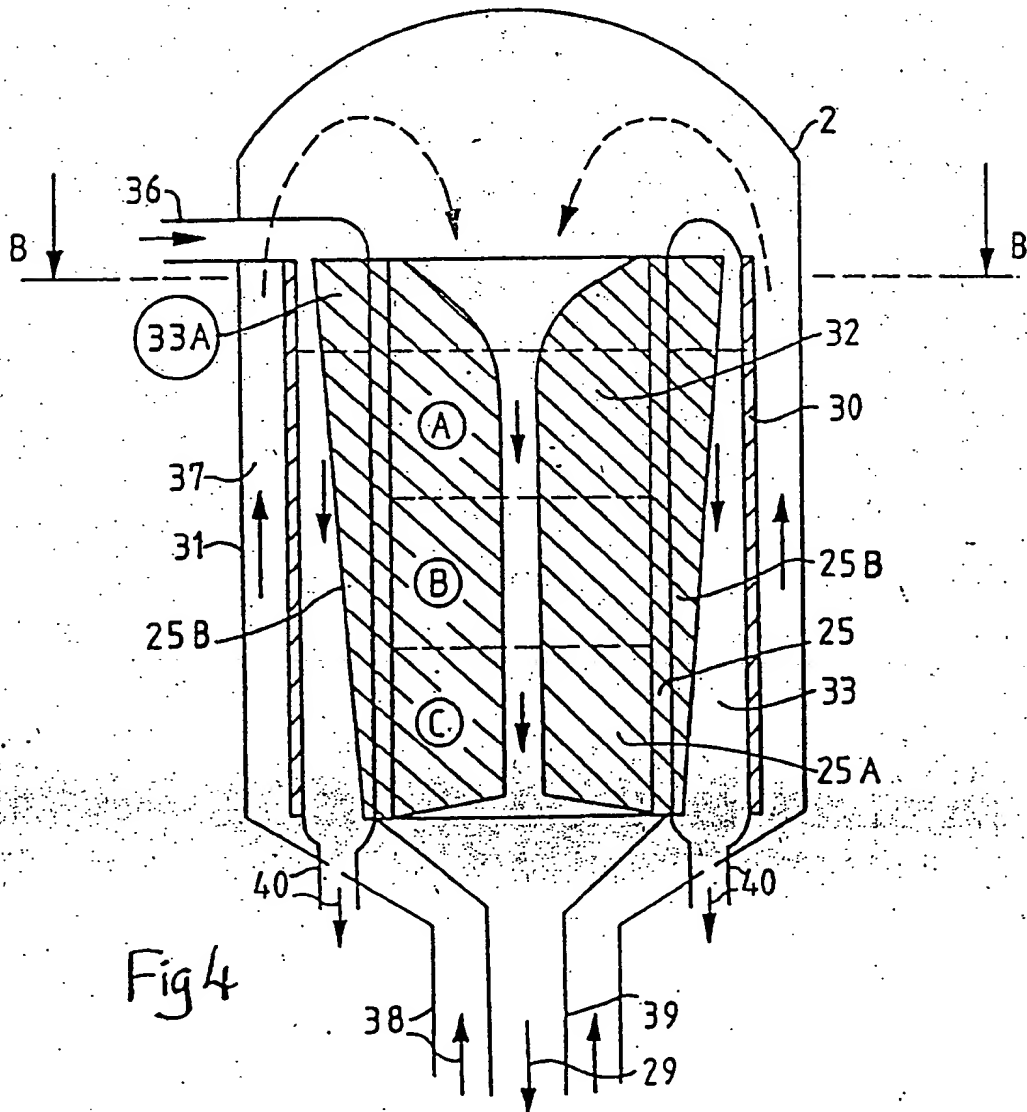
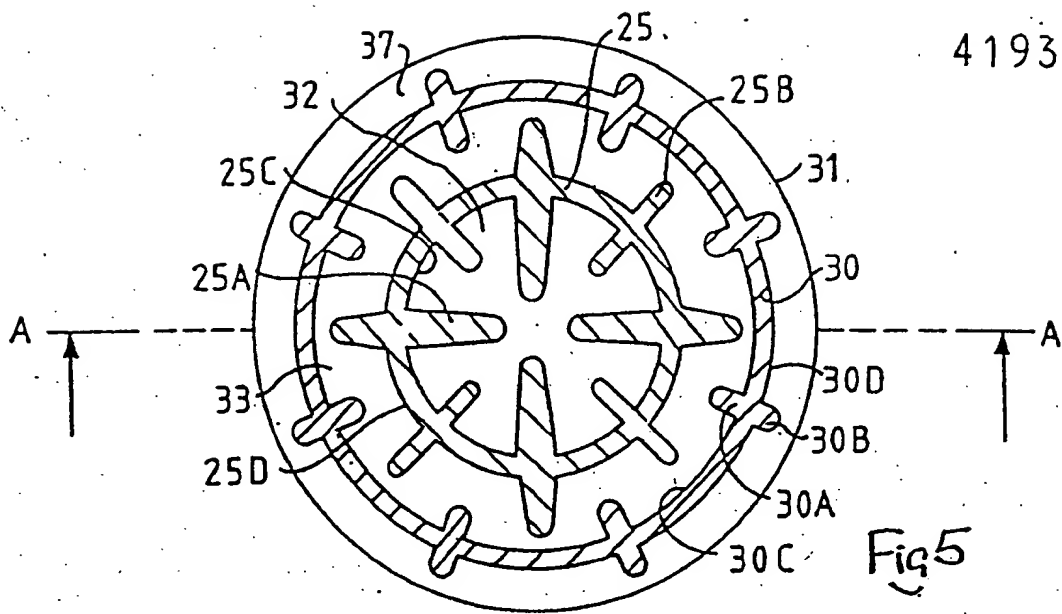


Fig 2.





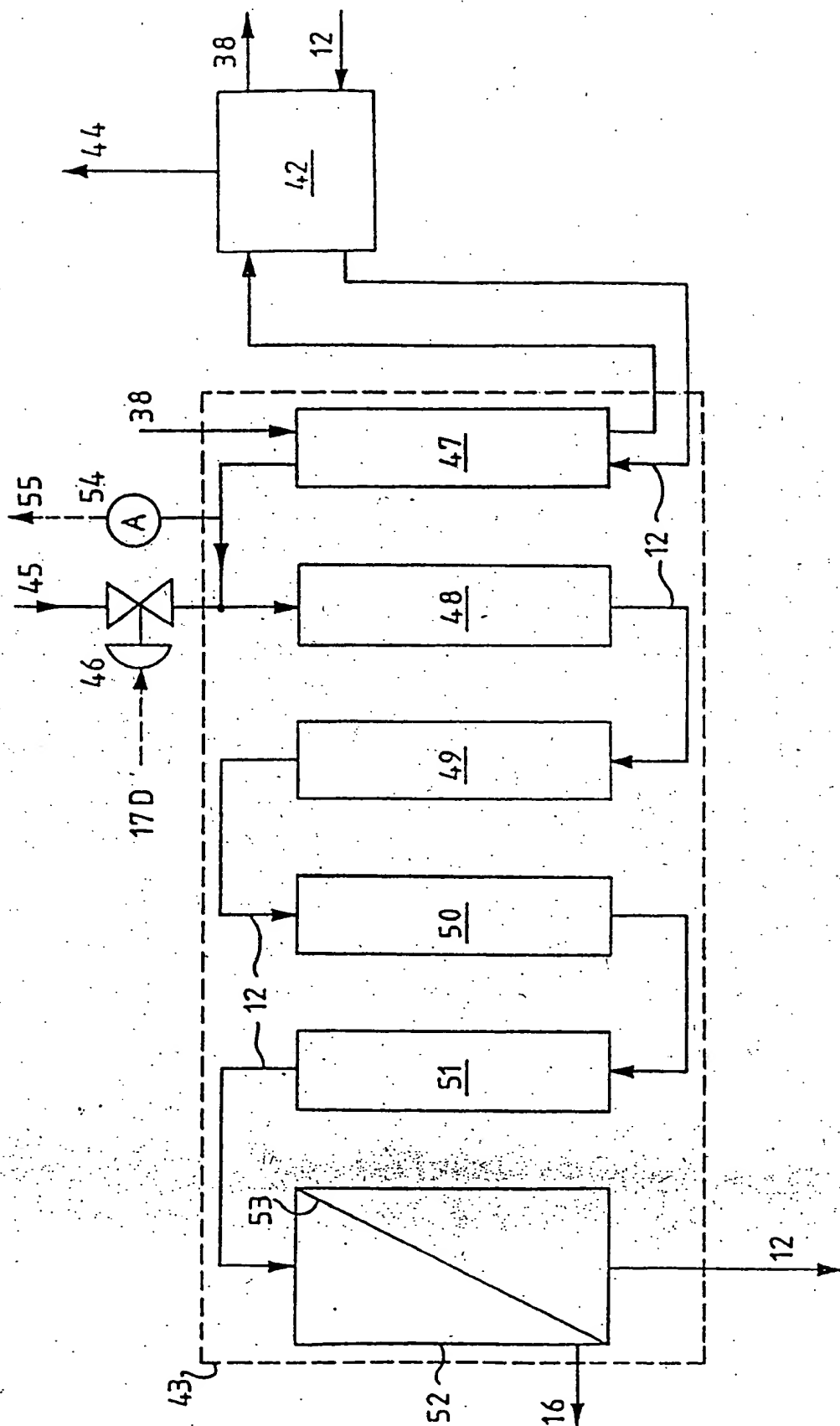


Fig 6

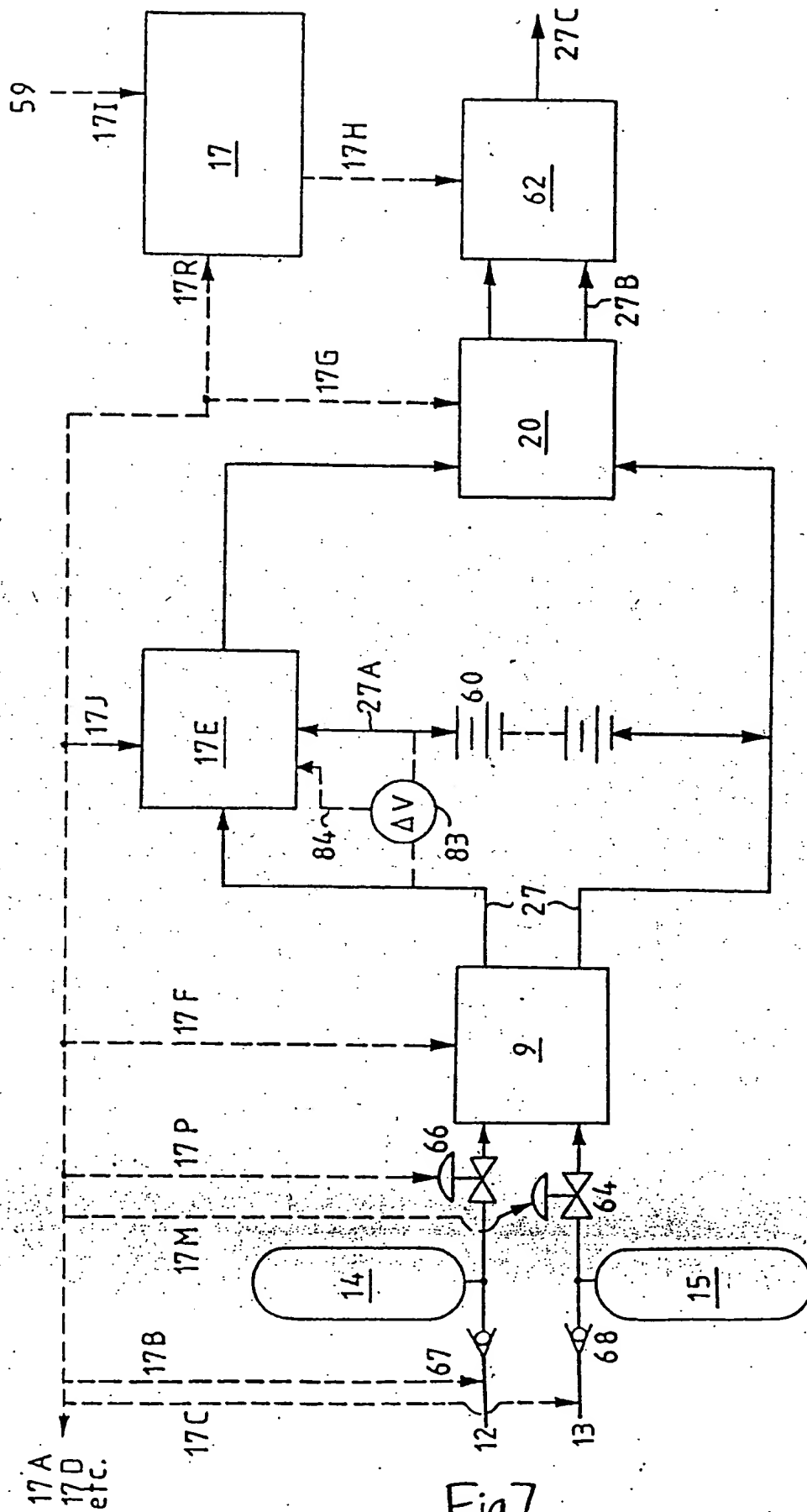


Fig 7

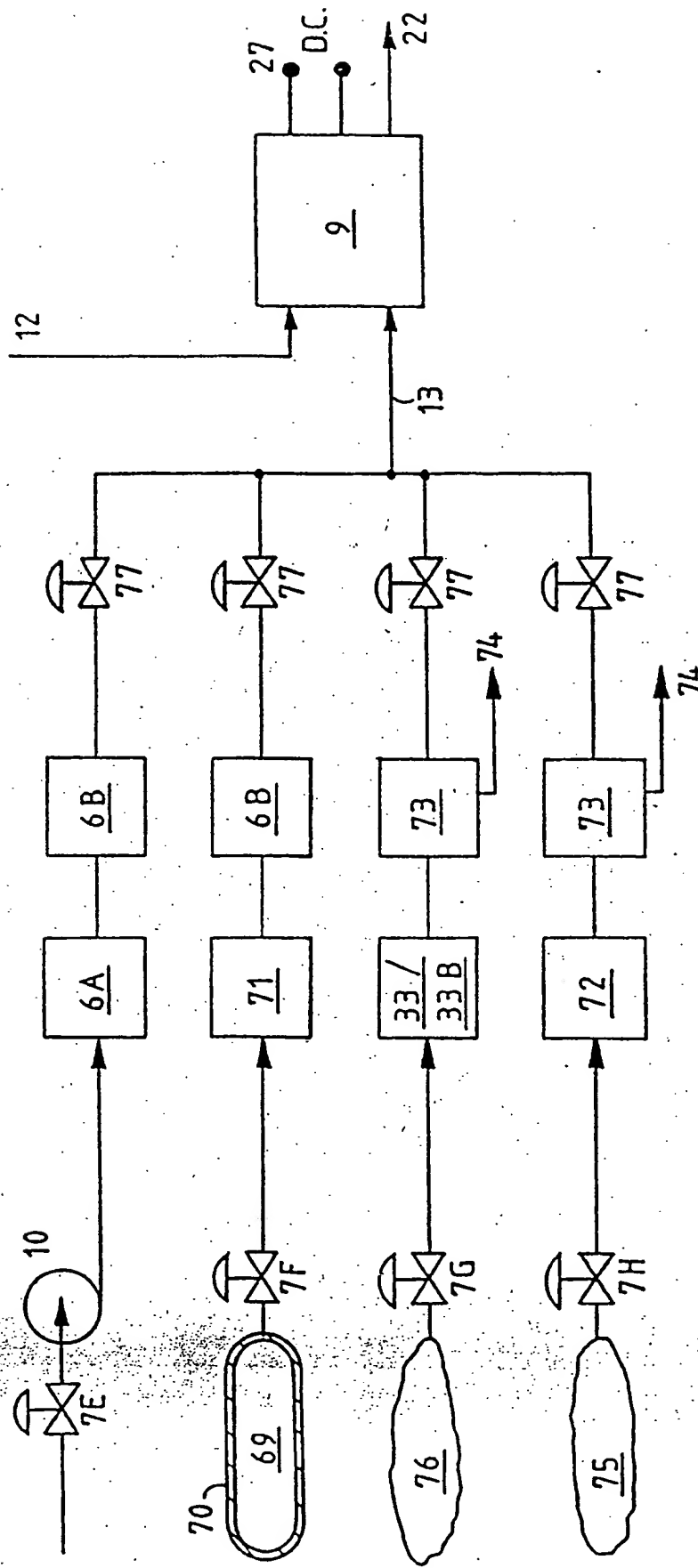
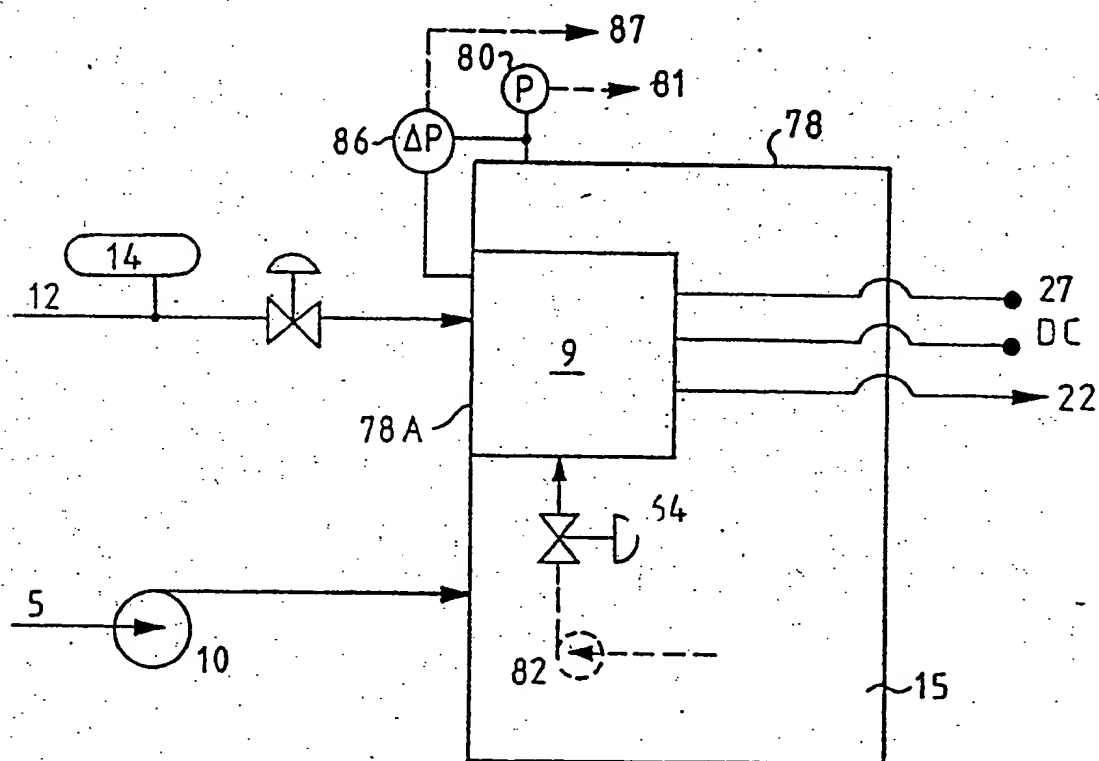
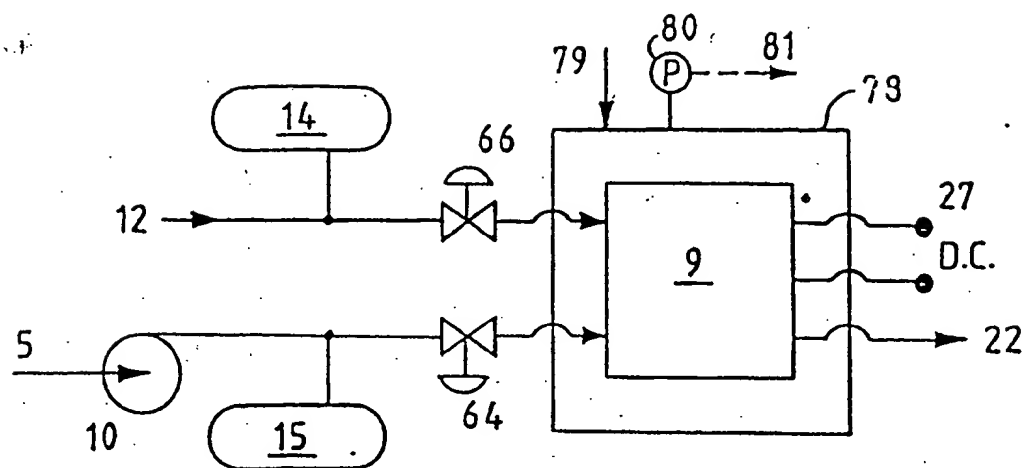


Fig 8





**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ ~~FADED~~ TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY ~~SCALE~~ DOCUMENTS
- ☒ ~~LINES~~ OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**